



TITLE:

蜂の巣格子上の軌道模型の理論的研究(修士論文(2007年度))

AUTHOR(S):

那須, 讓治

CITATION:

那須, 讓治. 蜂の巣格子上の軌道模型の理論的研究(修士論文(2007年度)). 物性研究 2008, 91(2): 175-223

ISSUE DATE:

2008-11-20

URL:

<http://hdl.handle.net/2433/142685>

RIGHT:

修士論文 (2007年度)**蜂の巢格子上の軌道模型の理論的研究**東北大学大学院理学研究科物理学専攻 那須 譲治^{*1}**目次**

1	序論	175
1.1	背景	175
1.2	軌道自由度を記述する模型	176
1.3	マルチフェロイック物質 RFe_2O_4 型酸化物の物性と蜂の巢格子上の軌道模型	179
1.4	研究目的と本論文の構成	186
2	理論模型	186
2.1	理論模型の変形	186
2.2	相互作用のスペクトル表示	189
3	計算方法	191
3.1	マルチカノニカルモンテカルロ法	191
3.2	Lanczos 法による厳密対角化	195
4	古典模型における計算結果	197
4.1	基底状態の構造の解析	197
4.2	スピン波近似による解析	198
4.3	マルチカノニカルモンテカルロ法を用いた古典模型の解析	204
4.4	絶対零度近傍での縮退度	210
5	量子模型における計算結果	212
5.1	Holstein-Primakoff 変換によるスピン波近似	212
5.2	Lanczos 法を用いた厳密対角化による解析	215
6	結論	219
6.1	まとめ	219
6.2	今後の課題	221
	謝辞	222

1 序論**1.1 背景**

研究対象としている遷移金属酸化物は、高温超伝導や超巨大磁気抵抗効果、マルチフェロイクスなど多彩な物性を示すことが知られている。この主な原因は、通常の金属のように電子間の相関を

^{*1} 現在の所属: 東北大学大学院理学研究科物理学専攻, E mail: nasu@cmpt.phys.tohoku.ac.jp

無視するバンド描像が有効にはならず、電子相関が重要な役割を果たすことにある。この強い電子相関により電子の局在性と遍歴性が拮抗しバンド描像では見えてこなかった電荷、スピン、軌道の自由度が顔を出す。これら3つの自由度の強い結合により、通常の金属には見られない新しい物性が現れ、またこのような新しい相関効果を利用した電子制御が期待される。例えば、光や電場による電荷の自由度を通じたスピン状態の制御や磁場によるスピンを通じた軌道状態の制御など様々な応用が考えられている。

このような物性を主に担うのは遷移金属の部分的に満たされた3d電子である。この3d軌道は遷移金属の周りに配位する陰イオンによる対称性の低下によって分裂する。例えば、ペロフスカイト型酸化物では遷移金属イオンの周りを陰イオンが正八面体をなすように配位している。これにより3d軌道は2重に縮退した e_g 軌道($d_{x^2-y^2}$, $d_{3z^2-r^2}$)と3重に縮退した t_{2g} 軌道(d_{xy} , d_{yz} , d_{zx})に分裂する。この縮退した軌道のどれに電子が入るかという自由度が軌道の自由度であり、近年活発に研究が行われている。軌道の自由度は電子の確率分布の異方性を与えるため、電子の飛び移りの大きさがその電子がどの軌道を占有していたかによって異なるため、電子の仮想遷移に基づくスピン間の交換相互作用とも強く結合する。また、軌道の自由度は格子とも強く結合することが知られている。それは、遷移金属イオンに配位する陰イオンの対称性が低下することで軌道の縮退が解けることに起因する。このような格子との結合は協力的ヤーンテラー効果として知られており、特に陰イオン方向に電子密度の高い e_g 軌道には重要な役割を果たす。また、あとで示すように軌道自由度は軌道の擬スピン演算子を導入することで、スピンの自由度と同等に扱うことができる。つまり、スピン自由度において生ずることが軌道にも同様に生ずる可能性が示唆される。具体的にはスピンに強磁性や反強磁性といった長距離秩序への相転移があるように、電子の占有する軌道がすべて同じになる強軌道秩序やその逆の反強軌道秩序が生じる、または、スピンに素励起(マグノン)が存在するように軌道自由度にも秩序状態からの素励起であるオービトンが存在するといったスピンと並行した議論が可能である。このようにして軌道秩序が生じれば、スピン間の交換相互作用に異方性が生じ、その結果相互作用の有効的な次元が低下することも考えられる。

このように軌道自由度はスピン間相互作用や格子とも結合し、それを通じて物性に大きく寄与するため、強相関電子系においては最も重要な自由度の1つとなる。これを踏まえて、次に軌道自由度を扱うモデルについて述べる。

1.2 軌道自由度を記述するモデル

以下では本研究で扱うモデルと近い、軌道自由度を記述するモデルの1つである e_g モデルについて概説する。この e_g 軌道モデルは本研究で扱うモデルとハミルトニアンは多くの点で類似している。しかし、本研究で扱うモデルとは格子が全く異なるために、実空間と密接に関係しているという軌道自由度特有の性質から、 e_g 軌道モデルとは違った結果が得られると期待される。

単純立方格子上で定義される e_g 軌道モデルは特にペロフスカイト型物質 KCuF_3 の軌道自由度を記述するモデルとして用いられている。この物質の物性を担うのは Cu^{2+} のd電子で、5重縮退するd軌道は周りに配位する F^- の立方対称場のために2重縮退した e_g 軌道と3重縮退する t_{2g} 軌道に分裂する。また、 Cu^{2+} は9個d電子が存在するため、 e_g 軌道にホールが1個存在するとみなすことができる。このホールが2重に縮退した e_g 軌道のどちらに入るかの自由度である軌道の自由度がスピンの自由度と共に物性に大きな影響を与えることが知られている。この自由度、すなわちホールが2重に縮退した $d_{x^2-y^2}$ 軌道と $d_{3z^2-r^2}$ 軌道のどちらを占有するかを大きさ1/2の軌道擬スピン演算子 T を用いて表現する。その定義は、サイト*i*におけるスピン σ で軌道 μ を占有す

るホールの生成 (消滅) 演算子 $d_{i\mu\sigma}^\dagger$ ($d_{i\mu\sigma}$) を用いて

$$T_i = \frac{1}{2} \sum_{\sigma\mu\mu'} d_{i\mu\sigma}^\dagger \sigma_{\mu\mu'} d_{i\mu'\sigma} \quad (1)$$

である。ここで σ はパウリ行列である。この軌道擬スピンと実際の軌道との関係を示したのが図 1 である。

また, e_g 軌道は F^- 方向に電子密度が高いため, F^- の動きとの結合すなわち協力的ヤーンテラー効果が生じやすい。そのため, Cu 間の相互作用は交換相互作用のみではなく協力的ヤーンテラー効果も取り入れなければいけない。それらの効果を取り入れて, スピンの自由度を無視しホールの軌道自由度のみを取り出したのが e_g 軌道模型である。そのハミルトニアンは立方格子上で

$$H = J \sum_{\langle ij \rangle_x} \tau_i^x \tau_j^x + J \sum_{\langle ij \rangle_y} \tau_i^y \tau_j^y + J \sum_{\langle ij \rangle_z} \tau_i^z \tau_j^z \quad (2)$$

と与えられる [1]。 $J > 0$ であり $\langle ij \rangle_l$ は l 方向の最近接である ij サイトを表す。ここで τ_i^l は

$$\tau_i^l = \cos\left(\frac{2\pi}{3}n_l\right) T_i^z + \sin\left(\frac{2\pi}{3}n_l\right) T_i^x \quad (3)$$

であり, $(n_x, n_y, n_z) = (1, 2, 3)$ で定義される。この e_g 軌道のハミルトニアン式 (2) におけるスピン系とは異なる最も重要な特徴は相互作用がボンド方向に依存する性質である。この特徴はもともと軌道は電子の空間分布を表すものであるから, スピンと異なり実空間と密接な関係があることに基づいている。このようなボンドに依存する相互作用の存在により, ハミルトニアンと T^z は可換ではなく, 擬スピン空間での連続的な回転対称性はない。しかし, 古典模型での基底状態である擬スピンが反強的に並んだときには連続的な縮退が存在する。それを図示したのが図 2 である。このことは $\sum_l (\tau_i^l)^2 = \text{const.}$ を用いると式 (2) で表させるハミルトニアンが定数を除いて

$$H = \frac{J}{2} \sum_{i,l} (\tau_i^l + \tau_{i+l}^l)^2 \quad (4)$$

と書けることから理解できる。これに加えて e_g 軌道模型の基底状態はもう 1 つ自明でない縮退が存在する。それは次に示すようなスタッキングの縮退である [2]。この縮退は e_g 軌道模型の相互作用がボンドに依存するという固有の性質を反映したものである。図 3 に示したのがその具体的な例で, z 方向へのスタッキングの縮退を表している。 z 方向の相互作用は $\tau_i^z \tau_j^z = T_i^z T_j^z$ だからある xy 平面内の擬スピンをすべて $T^x \rightarrow -T^x$ としてもエネルギーは変わらず, 基底状態となる。 x 方向や y 方向に関しても同様のスタッキングの縮退が存在する。図 3 の様な縮退は, 同一の xy 平面内において T^x を反転させてもエネルギーが変わらないという一種のフラストレーションの効果と考えることもできる。このことから相互作用がボンド方向に依存するすなわち軌道模型ならば格子が bipartite であったとしてもフラストレーションが内在しているということになる。

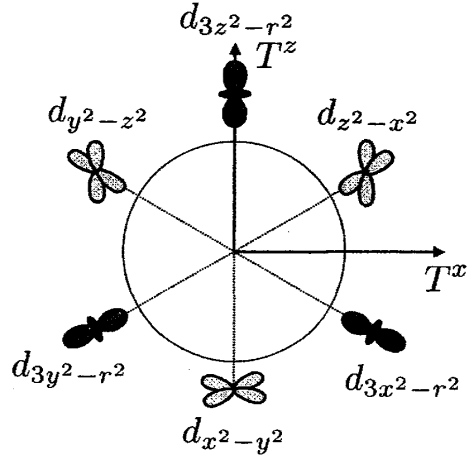


図 1 軌道擬スピンと実際の e_g 軌道との関係。

ハミルトニアン式 (2) の基底状態に存在する縮退は擬スピンを波数表示することでも見ることができる。擬スピン T_i の Fourier 変換 $T(k)$ を用いてハミルトニアンは

$$H = \sum_k \begin{pmatrix} T^z(k) & T^x(k) \end{pmatrix} \hat{J}(k) \begin{pmatrix} T^z(k) \\ T^x(k) \end{pmatrix} \quad (5)$$

と書くことができる [3]。 $\hat{J}(k)$ は 2×2 の行列であり、それを対角化したものである $J(k)$ を図示したのが図 4(a) である。また、同様なことを反強磁性 Heisenberg 模型で行ったのが図 4(b) であり、この結果を見ると反強磁性 Heisenberg 模型の基底状態である反強磁性秩序を表す R 点の $J(k)$ の値が最小になっていることがわかる。同様なことが e_g 軌道模型でも当てはまると考えれば、図 4(a) を見ると $J(k)$ が最小となる点が連続的に存在することがわかる。このことから e_g 軌道模型の基底状態には多くの縮退が存在することが示唆される。これまで行ったことは、秩序変数の波数を 1 つに限った平均場近似に相当し厳密ではない。そのためこの縮退は平均場を越えた揺らぎの効果を取り入れることにより解ける可能性がある。古典系における揺らぎの効果は熱揺らぎである。この効果をスピン波近似によって取り入れることで擬スピンの角度が T^z 軸から測った角度 θ が $0, \pi/3, 2\pi/3, \dots$ のときに

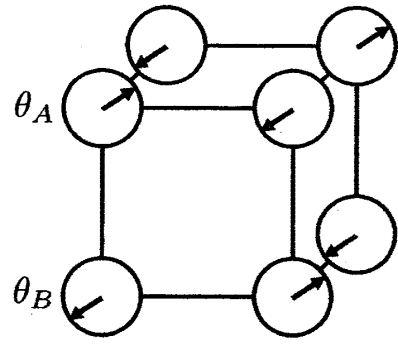


図 2 古典模型における自明な基底状態である反強磁性擬スピン状態。矢印は擬スピンを大きさ $1/2$ の古典スピンにしたときの図。任意の θ に対して $\theta_A = \theta$, $\theta_B = \theta + \pi$ のとき基底状態。

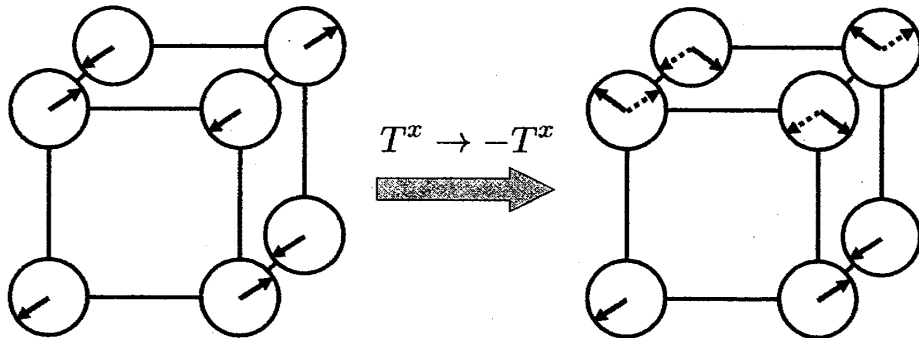


図 3 z 方向へのスタッキングの縮退。ある xy 平面内の擬スピンをすべて $T^x \rightarrow -T^x$ としてもエネルギーは変わらない。

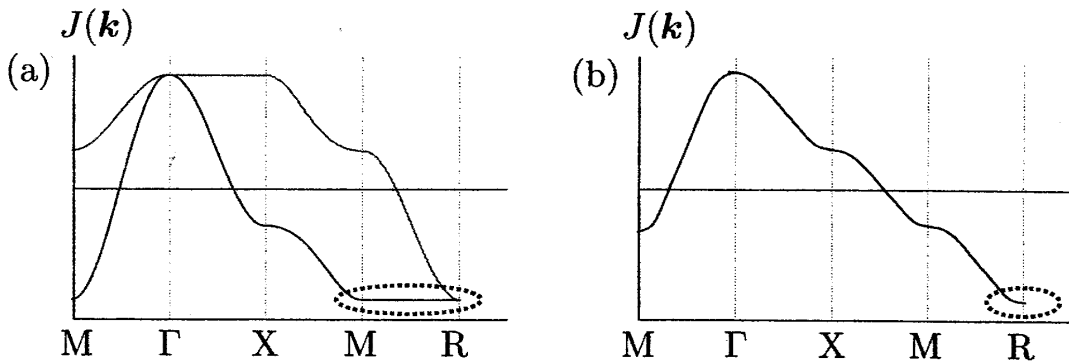


図 4 (a): ハミルトニアンを波数表示にしたときの相互作用定数 $J(k)$ の波数依存性。(b): 同様なことを反強磁性 Heisenberg 模型で行った場合。

自由エネルギーが最小をとり、秩序化することが解析的に示されている [2]。このように擬スピンの角度が固定されたということは、熱揺らぎによってスタッキングの縮退が解けたということが出来る。実際この模型にモンテカルロ法を適用すると、ある温度以下では

$$M(\mathbf{q})^2 = \sum_{l=x,z} \sum_{i,j} \langle T_i^l T_j^l \rangle e^{i\mathbf{q} \cdot (\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j)} \quad (6)$$

で定義される相関関数が、反強的 ($\mathbf{Q} = (\pi, \pi, \pi)$) のときに有意な値をとる。その結果が図 5 である。

また量子系においても、Holstein-Primakoff 変換を用いたスピン波近似を用いることで、絶対零度では零点振動により古典系と同様な状態が安定化し、またスピン波スピン波間の相互作用を Hartree-Fock 近似で取り入れることでスピン波の励起にギャップが生じ、有限温度で秩序することが示されている [16]。つまり、 e_g 軌道模型においては、熱揺らぎの効果と量子揺らぎの効果が同様な状態を安定化させる。

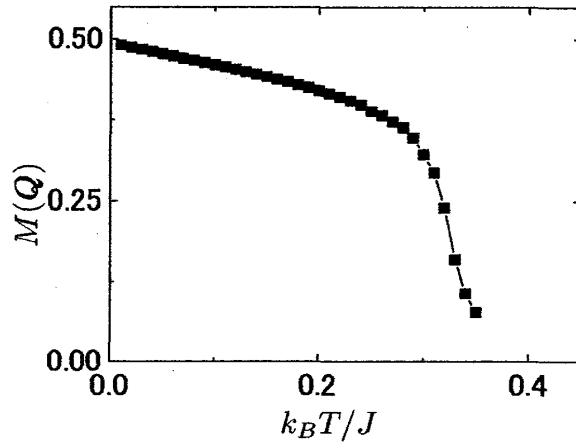


図 5 $\mathbf{q} = \mathbf{Q}$ のときの相関関数 $M(\mathbf{q})$ の温度依存性。モンテカルロ法を用いて $12 \times 12 \times 12$ のクラスターで行っている。

1.3 マルチフェロイック物質 RFe_2O_4 型酸化物の物性と蜂の巣格子上の軌道模型

以上のように、軌道自由度を記述する模型においては相互作用がボンドに依存するという特徴が、その性質に重要な役割を果たす。このことから、格子の形が軌道模型の性質に与える影響は強いと考えられる。これを踏まえて本研究では、蜂の巣格子上の軌道模型を解析するが、その軌道模型はあとに示すようにマルチフェロイック物質 RFe_2O_4 (R は希土類元素) の電荷・スピン秩序相における軌道状態を記述する模型である。この節では、マルチフェロイック物質について概説し、 RFe_2O_4 型酸化物に対する実験事実及び先行研究を説明する。

強誘電性や強磁性、強弾性など複数の秩序が共存し、それぞれの秩序相に強い相関がある物質系をマルチフェロイクスという。このような物質が実現すれば、例えば電場の印加により磁化を誘起したりその逆も可能となる。このような効果は電気磁気効果といわれ古くから研究が行われている。しかしながら強誘電性と強磁性を両立させることは難しいということが知られている [4]。代表的な強誘電体であるペロフスカイト型酸化物 BaTiO_3 の中の Ti^{4+} イオンは d 電子を持っていない。そのためこの Ti^{4+} が周りのどれかの O^{2-} に近づいて共有結合を作ることによって分極が生じる。もし、 Ti イオンに d 電子が存在すれば O イオンと共有結合を作る際に反結合軌道にも電子が入ってしまい、その結合が不安定になる。そのため、ペロフスカイト型酸化物では磁性を担う d 電子がない方が強誘電性を持ちやすい。それに対して近年、超巨大磁気抵抗効果 (CMR) で注目されている Mn 酸化物において磁気秩序と強誘電性が共存し、磁場印加により電気分極が反転するという巨大な電気磁気効果が観測された [5]。この実験はペロフスカイト型 Mn 酸化物である TbMnO_3 を用いている。 Tb のイオン半径が小さいことに起因して八面体の MnO_6 クラスターが歪み、Mn 同士の交換相互作用が二次近接も無視できなくなることで Mn のスピンのフラストレーションが生じ、螺旋型に秩序化する。この螺旋型の磁気構造によって空間反転対称性も破れて電気分極が生じ

ると考えられている [6]。

それに対して本研究で対象としている層状酸化物 RFe_2O_4 は Mn 酸化物とは全く異なった機構で電気分極が生じる。以下ではその特徴的な物性の実験事実から理論的解析について述べる。

1.3.1 RFe_2O_4 型酸化物に対する実験事実

RFe_2O_4 (R は Y 及び Dy から Lu の希土類元素) の結晶構造を図 6(a) に示す。空間群は $\text{R}\bar{3}m$ であり, R, Fe, O がそれぞれ ab 面に対して三角格子をなし, c 軸方向に積層した構造をとる。その構造は図 6(a) のようにほぼ同一平面内にある Fe の三角格子と O の三角格子が 2 組となった層 (FeO W-layer) と R の三角格子と O の三角格子からなる層 (RO U-layer) が交互に積層した構造からなっている。このような RFe_2O_4 の特徴的な物性の 1 つとして強誘電性があげられる。 LuFe_2O_4 単結晶に対しては c 軸方向の自発分極の温度変化を測定されており, 320K と 250K で自発分極が大きく増加していることがわかる [7]。このそれぞれの温度は共鳴 X 線散乱や電子線回折及び中性子線回折から 3 次元電荷秩序温度と 3 次元磁気秩序温度に対応することが調べられている。また, 電荷秩序と磁気秩序の両方が 3 倍周期の構造であることが報告されている。つまり, LuFe_2O_4 の電気分極は電荷秩序に起因し, また磁気構造とも強い相関があることが示唆される。その電荷秩序の主な原因と考えられるのが, Fe イオンである。 RFe_2O_4 の Fe は, R を 3 価, O を 2 価と仮定すると 2.5 価となり, Fe^{2+} と Fe^{3+} の整列が電荷秩序の主な原因と考えられる。つまり, 電荷及び磁気といった物性を担うのは図 6(a) の FeO W-layer である。この層は Fe が三角格子を成しており, Fe の電荷の自由度をイジングスピンと考えれば, 電荷のフラストレーションが存在する。また, 磁性に関しても RFe_2O_4 は c 軸方向に磁気異方性を持っているため, 電荷と同様にイジングスピンと考えることができる。このことから RFe_2O_4 は電荷及びスピンの強いフラストレーションが存在し, そのことが RFe_2O_4 の特徴的な物性である電気分極や磁気秩序の主な原因となっていると考えられる。

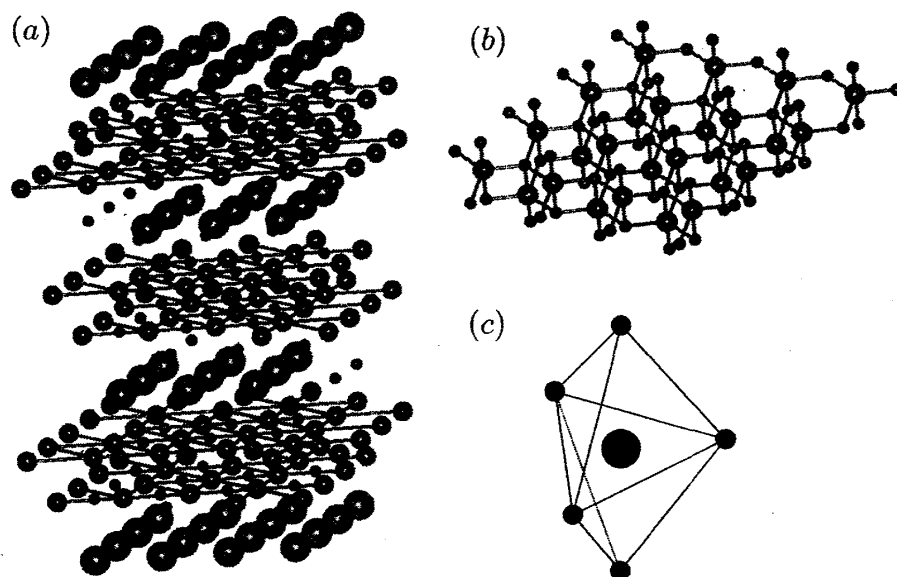


図 6 (a) RFe_2O_4 の結晶構造。大きいほうから R, Fe, O を表す。(b) RFe_2O_4 の結晶構造の中で FeO W-layer のみ取り出したもの。大きいほうが Fe, 小さい方が O。(c) Fe の周りに配位する O の図。

1.3.2 RFe₂O₄ 型酸化物に対する理論による先行研究

以上のことを踏まえて、Nagano らは RFe₂O₄ の主な物性を担う FeO W-layer に着目して、Fe 間の有効ハミルトニアンを導き出し解析した [8, 9, 10, 11]。実験事実から RFe₂O₄ の物性には Fe の電荷及びスピンの自由度が重要な役割を果たすことがわかっていて、それに加えて、Fe には図 6(c) のように O²⁻ が配位しているため、その結晶場の効果を取り入れることにより、図 7 のように Fe²⁺ には縮退した $d_{x^2-y^2}$ 軌道と d_{xy} 軌道のどちらの軌道にホールが占有するかという軌道自由度が存在するという結果が得られた。このことから RFe₂O₄ は電荷とスピン、軌道が複雑に絡まりあった状態が実現していることが期待させる。

1.3.2.1 電荷・スピン・軌道結合系のハミルトニアン

このような RFe₂O₄ の FeO W-layer における Fe-Fe 間の電荷・スピン・軌道の結合を記述する有効ハミルトニアンが導出されており [8]、電荷の長距離クーロン相互作用を含めた電荷とスピンの自由度における解析が行われている [9, 12]。本研究でもこのハミルトニアンから出発し、軌道自由度を有する Fe²⁺-Fe²⁺ 間の軌道間のみの有効ハミルトニアンを導出する [13]。そのためにまず Nagano らによって導出された有効ハミルトニアンを説明する。

物性に寄与する FeO W-layer 内の Fe の 3d 軌道のうち、ホール描像で考えると図 7 から最外殻は $d_{x^2-y^2}$ 軌道と d_{xy} 軌道である。この軌道に存在するホールが O の p 軌道を混成する効果を考えて Fe 間の超交換相互作用を導出する。そのために最外殻に存在する軌道の自由度を e_g 軌道系の場合と同様に軌道の擬スピン演算子 T の導入により取り入れる。Fe のサイト i におけるスピン σ で μ 軌道のホールの生成演算子を $d_{i\mu\sigma}^\dagger$ と定義すると、 $d_{x^2-y^2}$ 軌道と d_{xy} 軌道の軌道自由度を記述する擬スピン演算子は

$$T_i = \frac{1}{2} \sum_{\sigma\mu\mu'} d_{i\mu\sigma}^\dagger \sigma_{\mu\mu'} d_{i\mu'\sigma} \quad (7)$$

と表すことができる。ここで、 T^z は $|x^2-y^2\rangle$ と $|xy\rangle$ の基底に対して対角化させており

$$\begin{cases} T^z |x^2-y^2\rangle = \frac{1}{2} |x^2-y^2\rangle \\ T^z |xy\rangle = -\frac{1}{2} |xy\rangle \end{cases} \quad (8)$$

を満たすものとする。また、図 8(a) のような FeO W-layer において Fe の $d_{x^2-y^2}$ 軌道や d_{xy} 軌道との混成が強いのが xy 面内つまり ab 面内の O であるとして Fe の周りに存在する 3 つの O との混成を考える。ここでは下の面を考えて O サイトのある方向に対して座標を取り直す。これを表したのが図 8(b) であり η_x - η_y という座標系は x - y 座標を z 軸周りに $2\pi n_\eta/3$ 回転させたものである。ここで、 $(n_\alpha, n_\beta, n_\gamma) = (0, 1, 2)$ である。それに伴って、2 つの軌道 $|x^2-y^2\rangle$ と $|xy\rangle$ も z 軸周りに回転させなければいけない。そのためにこれらを軌道角運動量 $l = 2$ の基底 $|l^z\rangle$ で

$$\begin{cases} |x^2-y^2\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} (|l^z=2\rangle + |l^z=-2\rangle) \\ |xy\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}i} (|l^z=2\rangle - |l^z=-2\rangle) \end{cases} \quad (9)$$

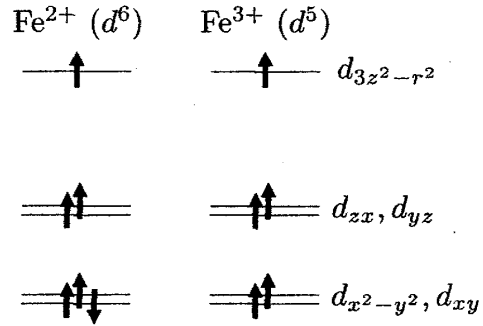


図 7 Fe の周りの O²⁻ の結晶場による軌道の分裂と電子配置。

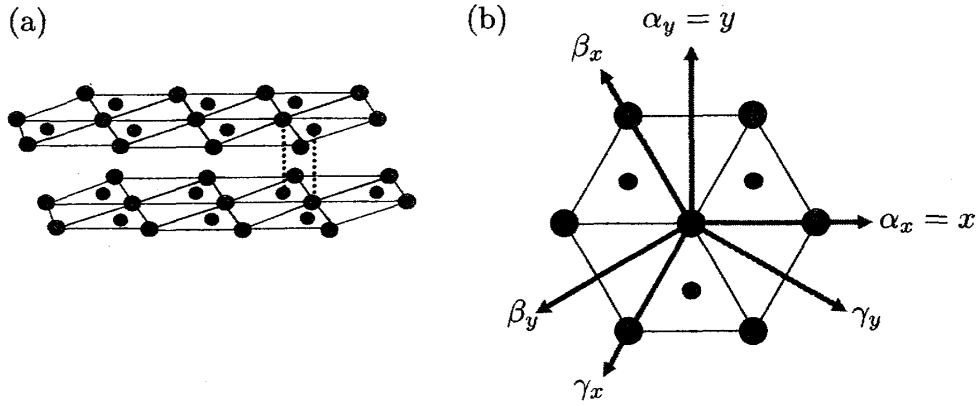


図8 (a): FeO W-layer を模式的に表したもの、大きい丸が Fe, 小さいほうは O を表す。(b): FeO W-layer の下の面を上から見た様子。β_x, β_y 等は O 方向に新たに取り直した座標軸を表す。

のように表す。これに z 軸周りに $2\pi n_\eta/3$ 回転させる生成子 $e^{-i\hat{L}_z 2\pi n_\eta/3}$ を作用させたものを $|\eta_x^2 - \eta_y^2\rangle$ と $|\eta_x \eta_y\rangle$ と書くと

$$|\eta_x^2 - \eta_y^2\rangle = e^{-i\hat{L}_z 2\pi n_\eta/3} |x^2 - y^2\rangle = \cos \frac{4\pi}{3} n_\eta |x^2 - y^2\rangle + \sin \frac{4\pi}{3} n_\eta |xy\rangle \quad (10)$$

$$|\eta_x \eta_y\rangle = e^{-i\hat{L}_z 2\pi n_\eta/3} |xy\rangle = -\sin \frac{4\pi}{3} n_\eta |x^2 - y^2\rangle + \cos \frac{4\pi}{3} n_\eta |xy\rangle \quad (11)$$

のようになる。

このような基底の変換に対応して $|\eta_x^2 - \eta_y^2\rangle$ と $|\eta_x \eta_y\rangle$ に対して対角的である演算子 $\hat{\tau}^\eta$ を導入する。つまり、

$$\hat{\tau}^\eta |\eta_x^2 - \eta_y^2\rangle = \frac{1}{2} |\eta_x^2 - \eta_y^2\rangle \quad (12)$$

$$\hat{\tau}^\eta |\eta_x \eta_y\rangle = -\frac{1}{2} |\eta_x \eta_y\rangle \quad (13)$$

のような演算子を定義する。このとき $\hat{\tau}^\eta$ は

$$\hat{\tau}^\eta = T^z \cos \frac{2\pi}{3} n_\eta + T^x \sin \frac{2\pi}{3} n_\eta \quad (14)$$

となる。このことから擬スピン空間と実際の軌道との対応は図9のようになる。このような座標変換を施すことで、Fe サイトの周りのどの方向の O に対して軌道が向いているかを陽に表すことができる。ところで、Fe の d 軌道と p 軌道の混成には σ 結合と π 結合が存在するが σ 結合のほうが混成の効果が大きいので π 結合を無視する。例えば Fe から見て $-y$ 方向にある O とは $d_{x^2-y^2}$ 軌道と p_y 軌道のみにホールのとび移りがあると考えられる。

以上のことを踏まえて、FeO W-layer を記述する有効ハミルトニアンとして拡張 p - d 模型に長距離クーロン相互作用 H_V を加えた次の模型を採用する。

$$H = H_d + H_p + H_t + H_V \quad (15)$$

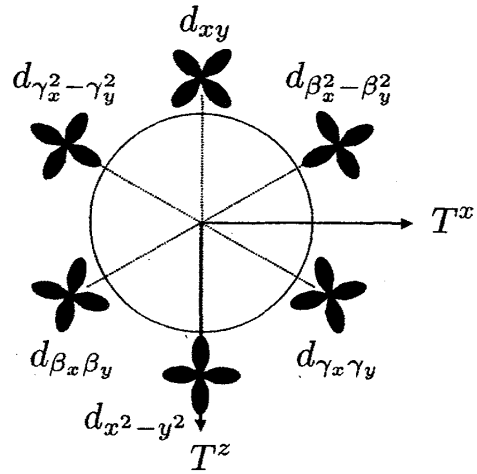


図9 擬スピン空間と実際の軌道との対応関係

O イオンのサイト j においてスピン σ , 軌道 ν を占有するホールの生成演算子を $p_{j\nu\sigma}^\dagger$ と書き, その占有数を $n_{j\nu\sigma} \equiv p_{j\nu\sigma}^\dagger p_{j\nu\sigma}$ とする。d 軌道の占有数についても同様に定義する。このとき, Fe サイトの d 軌道のためのハミルトニアン H_d と O サイトの p 軌道のためのハミルトニアン H_p はそれぞれ

$$H_d = \sum_{i\mu\sigma} \epsilon_\mu^d d_{i\mu\sigma}^\dagger d_{i\mu\sigma} + \sum_{i\mu} U_\mu^d n_{i\mu\uparrow} n_{i\mu\downarrow} + \frac{1}{2} \sum_{i,\mu \neq \mu',\sigma\sigma'} U_{\mu\mu'}^d n_{i\mu\sigma} n_{i\mu'\sigma'} - \frac{1}{2} \sum_{i,\mu \neq \mu',\sigma\sigma'} I_{\mu\mu'}^d d_{i\mu\sigma}^\dagger d_{i\mu\sigma'} d_{i\mu'\sigma'}^\dagger d_{i\mu'\sigma} \quad (16)$$

$$H_p = \sum_{j\nu\sigma} \epsilon_\nu^p p_{j\nu\sigma}^\dagger p_{j\nu\sigma} + \sum_{j\nu} U_\nu^p n_{j\nu\uparrow} n_{j\nu\downarrow} + \frac{1}{2} \sum_{j,\nu \neq \nu',\sigma\sigma'} U_{\nu\nu'}^p n_{j\nu\sigma} n_{j\nu'\sigma'} - \frac{1}{2} \sum_{j,\nu \neq \nu',\sigma\sigma'} I_{\nu\nu'}^p p_{j\nu\sigma}^\dagger p_{j\nu\sigma'} p_{j\nu'\sigma'}^\dagger p_{j\nu'\sigma} \quad (17)$$

である。ここで, それぞれの第 1 項はホールのエネルギー準位を表し, 第 2 項と第 3 項は, 同一軌道及び異軌道間のホールに働くクーロン相互作用を表す。また, 第 4 項はホール間のフント結合である。最後に H_t は Fe の d 軌道と O の p 軌道間のホールの飛び移りであり以下のように書ける。

$$H_t = \sum_{i\eta\sigma} t^{pd} d_{i,\eta_z^2-\eta_y^2,\sigma}^\dagger p_{i+\eta,\eta_y,\sigma} + h.c. \quad (18)$$

RFe_2O_4 が絶縁体的であることから, このハミルトニアンに H_t に対して 4 次摂動を用いることで, Fe 間の有効的な交換相互作用 H_J を導く。この有効ハミルトニアンは, 相互作用をする Fe の価数や摂動の中間状態で異なった形となる。具体的に電荷の異なる 3 種類の相互作用である $\text{Fe}^{2+}\text{-Fe}^{2+}$, $\text{Fe}^{2+}\text{-Fe}^{3+}$, $\text{Fe}^{3+}\text{-Fe}^{3+}$ の相互作用のそれぞれ 1 つ挙げることにする。まず, $\text{Fe}^{2+}\text{-Fe}^{2+}$ は

$$H_{ij}^{A1} = J^{A1} (\mathbf{I}_i \cdot \mathbf{I}_j + 6) \left(\frac{1}{2} - 2\tilde{\tau}_i^{\eta_i} \tilde{\tau}_j^{\eta_j} \right) \quad (19)$$

となる。ここで, ij は相互作用をする 2 つの Fe サイト, $A1$ は中間状態のラベルで, \mathbf{I} は Fe^{2+} のスピンを表す。擬スピン $\tilde{\tau}_i^{\eta_i}$ の添え字 η は相互作用の媒介となる酸素の方向に依存するため, ボンドによって異なる。これを具体的に表したのが図 10 である。同様に, $\text{Fe}^{2+}\text{-Fe}^{3+}$ 及び $\text{Fe}^{3+}\text{-Fe}^{3+}$ の相互作用の例を 1 つずつ書くと

$$H_{ij}^{B1} = J^{B1} \left(\mathbf{I}_i \cdot \mathbf{J}_j + \frac{15}{2} \right) \left(\frac{1}{2} - \tilde{\tau}_i \right) \quad (20)$$

$$H_{ij}^{C3} = J^{C3} \left(\mathbf{J}_i \cdot \mathbf{J}_j + \frac{25}{4} \right) \quad (21)$$

となる。ここで $B1$ や $C3$ は中間状態のラベルで, \mathbf{J} は Fe^{3+} のスピンを表す。すべての価数および中間状態における相互作用の表式は [8, 9] に記されている。これらの和が系を記述する有効ハミルトニアンとなる。

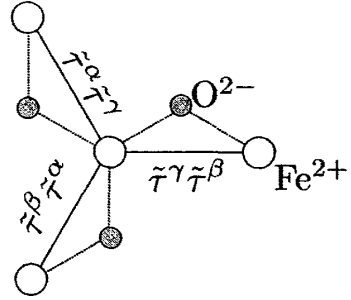


図 10 $\text{Fe}^{2+}\text{-Fe}^{2+}$ 間の擬スピン間の相互作用 $\tilde{\tau}_i^{\eta_i} \tilde{\tau}_j^{\eta_j}$ のボンド依存性。酸素の方向に依存した 3 種類のボンドによって異なる相互作用をする。

1.3.2.2 電荷・スピン・軌道結合系のハミルトニアン解析結果

この有効ハミルトニアンを用いて Nagano はまず、 RFe_2O_4 の電気分極が FeO W-layer の間の電荷の偏りによるものであるという仮定をして、古典モンテカルロ法で計算を行った [8]。その際、電荷のクーロン相互作用 H_V は最近接のみとし、 FeO layer 1 層において解析をしている。また、 RFe_2O_4 の c 軸方向への磁気異方性を考慮して、スピンは 2 自由度しかないイジングスピンとしている。その結果、実験と同様に電荷及びスピンの 3 倍周期の構造となることがわかった。また、Nagano は数値計算で得られた低温での電荷・スピン秩序相において、軌道の有効ハミルトニアンを導出し、解析を行っている。この電荷・スピンの秩序状態を図 11 に挙げる。今、軌道自由度を持っているのは Fe^{2+} であるから、軌道間の有効的な相互作用を考える上で必要なのは、 Fe^{2+} - Fe^{2+} 間の相互作用と Fe^{2+} - Fe^{3+} 間の相互作用である。この 2 種類の相互作用を軌道を陽に表して具体的に書くと、 Λ を中間状態のラベルとして Fe^{2+} - Fe^{2+} 間の相互作用は

$$H_{ij}^{\Lambda_1} = J^{\Lambda_1}(\mathbf{I}_i, \mathbf{I}_j) \left(\frac{1}{2} - 2\tilde{\tau}_i^{\eta_i} \tilde{\tau}_j^{\eta_j} \right) \quad (22)$$

$$H_{ij}^{\Lambda_2} = J^{\Lambda_2}(\mathbf{I}_i, \mathbf{I}_j) \left(\frac{1}{2} + \tilde{\tau}_i^{\eta_i} \right) \left(\frac{1}{2} + \tilde{\tau}_j^{\eta_j} \right) \quad (23)$$

また、 Fe^{2+} - Fe^{3+} 間の相互作用は、 i サイトが Fe^{2+} として

$$H_{ij}^{\Lambda_3} = J^{\Lambda_3}(\mathbf{I}_i, \mathbf{J}_j) \left(\frac{1}{2} - \tilde{\tau}_i^{\eta_i} \right) \quad (24)$$

$$H_{ij}^{\Lambda_4} = J^{\Lambda_4}(\mathbf{I}_i, \mathbf{J}_j) \left(\frac{1}{2} + \tilde{\tau}_i^{\eta_i} \right) \quad (25)$$

のようになる [9]。但し、 Fe^{2+} (Fe^{3+}) のスピンの自由度 \mathbf{I} (\mathbf{J}) は相互作用定数 $J^{\Lambda}(\mathbf{I}, \mathbf{J})$ に含むものとする。図 11 のような電荷・スピン状態を仮定すると、式 (14) の軌道擬スピンの定義から明らかなように

$$\tilde{\tau}_i^{\alpha} + \tilde{\tau}_i^{\beta} + \tilde{\tau}_i^{\gamma} = 0 \quad (26)$$

となるから、式 (22)~(25) の τ^{η} の 1 次の項は 0 となる。よって、式 (24) 及び (25) の様な Fe^{2+} - Fe^{3+} 間の相互作用は軌道状態に依らなくなる。このことから、 FeO の 2 枚の層のうち図 11(a) のような電荷が正に偏った層には軌道間の相互作用は存在せず、図 11(b) のような電荷が負に偏った

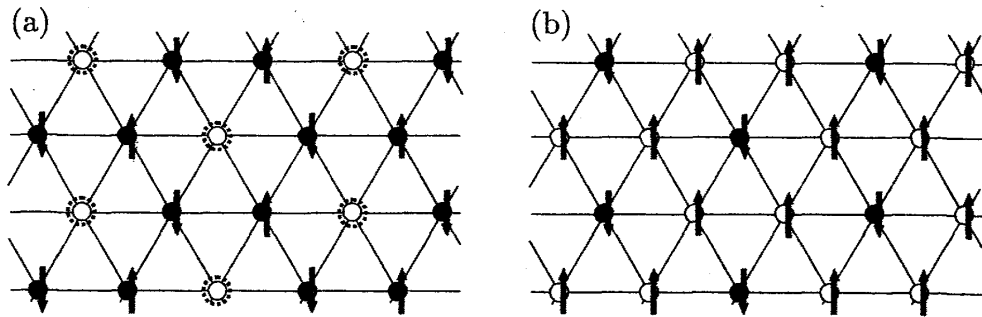


図 11 Nagano によって計算された低温での電荷・スピン構造 [8]。黒丸が Fe^{3+} 、白丸が Fe^{2+} を表す。但し、(a) が電荷が正に偏っていると仮定した層、(b) は電荷が負に偏っていると仮定した層。

層における Fe^{2+} - Fe^{2+} 間の相互作用にのみ軌道間の相互作用が存在する。故に、図 11 のような秩序の下での軌道のみのハミルトニアンは電荷が負に偏った層での Fe^{2+} をつないだ蜂の巣格子において

$$H_{\text{eff}} = -J \sum_{ij} \tilde{\tau}_i^{\eta_i} \tilde{\tau}_j^{\eta_j} \quad (27)$$

となる。このハミルトニアンを用いて Nagano は 24 サイトのクラスターにおいて古典モンテカルロ法を行って解析をした。

得られた比熱の温度変化が図 12 である。この図から $k_B T_g = 0.0375J$ のときに比熱が幅の広いピークを持つことがわかる。また、軌道の相関関数

$$S_q^{mn} = \frac{1}{N} \sum_i \langle T_i^m T_j^n \rangle e^{iq \cdot (R_i - R_j)} \quad (28)$$

を定義し、とり得る波数 q に対して計算した。ここで m, n は x または z を表す。しかし、どの波数においても低温で有意な値をとるものはなかった。つまり、この模型には波数 q で記述させる長距離秩序は存在しない。

このような研究を踏まえて、Naka は FeO layer 2 層を対象として、 Fe の電荷の間のクーロン相互作用 H_V を 3 次近接まで取ることで、2 枚の FeO layer で電荷の偏りが生じることを平均場近似・及びモンテカルロ法を用いることで明らかにした [9]。また、Nagano によって導出された Fe 間の交換相互作用 H_J を加えることで図 13 のように FeO W-layer に生じる電気分極 P が増大することを明らかにした。このときの電荷とスピンを考慮したハミルトニアンの秩序状態の構造は図 14 のようになる。これを見てわかるとおり、この電気分極生じる 3 倍周期の電荷・スピン状態にはスピンの

決まらないサイトが存在する。スピンが電気分極の発生を手助けする原因は、このようなサイトが存在するつまりスピンのフラストレーションによりエントロピーの利得が大きくなることにある。ところで、この Naka の解析は軌道は電荷・スピン秩序温度よりも低温まで秩序しないとして軌道の擬スピン演算子を 0 として計算を行っている。この図 14 のような電荷・ス

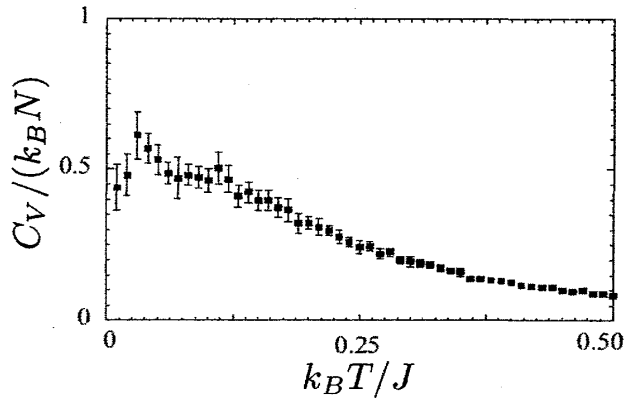


図 12 Nagano によって計算された軌道の有効ハミルトニアン式 (27) の比熱の温度変化 [8]。

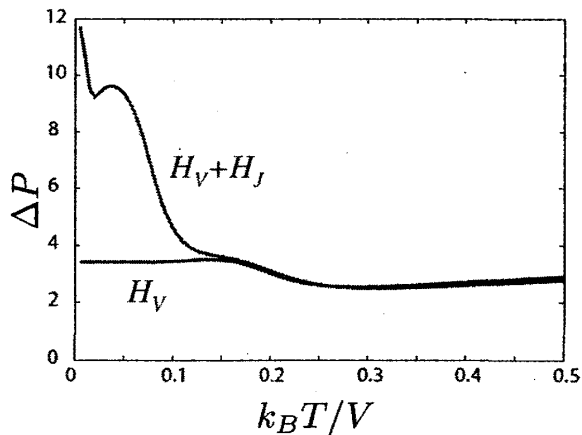


図 13 電荷の間のクーロン相互作用のみの場合 (青線) と Fe 間の交換相互作用も加えた場合の電気分極 $\Delta P = \sqrt{\langle P^2 \rangle - \langle P \rangle^2}$ の温度変化 [9]。但し、 V は FeO 面内の最近接クーロン相互作用である。

ピン状態を仮定したときに軌道自由度を考察すると、前述の Nagano の軌道状態の解析と同様な議論ができることがわかる。つまり、軌道の有効ハミルトニアンは図 14 の Fe^{2+} が多い面すなわち下の面における Fe^{2+} をつないだ蜂の巣格子上で定義された式 (27) で与えられる。

1.4 研究目的と本論文の構成

前述の通り、軌道自由度を記述する模型には、軌道自由度が電子分布の異方性を与えるものであることを反映して、実空間すなわち格子の形や次元性にその性質が強く依存すると考えられる。この特徴は、スピン系にはない軌道系特有のものである。これを踏まえて本研究では、蜂

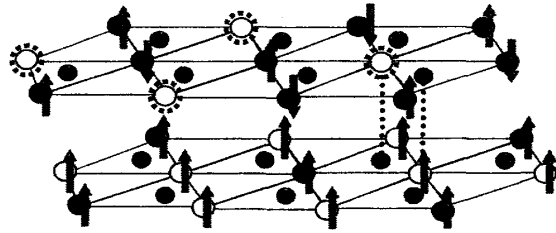


図 14 低温における電荷及びスピン構造 [9]。青の点線で囲まれたサイトはスピンが決定していないサイト。黒丸が Fe^{3+} 、白丸が Fe^{2+} 。

の巣格子上の 2 重縮退した軌道模型の低温での性質を解明することが目的である。特に、軌道系特有の格子の形や次元性を明らかにするために、代表的な軌道模型である e_g 軌道模型とその性質を比較する。また、軌道擬スピンを古典スピンとして扱った場合と、大きさ $1/2$ の量子スピンとして扱った場合の類似点や相違点を解明することで、この模型に働く量子効果を議論する。また、マルチフェロイック物質 RFe_2O_4 の電荷・スピン秩序相での軌道状態は、この蜂の巣格子上の軌道模型で表すことができることが Nagano によって示された [8]。これを踏まえて本研究では、蜂の巣格子上の軌道模型の研究を通して、先行研究において不明な点を明らかにし、 RFe_2O_4 の低温での軌道状態を明らかにする。

本論文は 6 章からなる。2 章では式 (27) のハミルトニアンを扱いやすい形に変形し、そのハミルトニアンの持っている基礎的な性質を明らかにする。3 章では本研究で用いた計算手法について説明する。4 章では 3 章で説明した方法を用いて、軌道擬スピンを古典的に扱った場合の解析を行った結果とそれに対する考察を述べる。5 章では軌道擬スピンを量子的に扱った場合の解析を行い、古典模型と比較することにより、本研究で扱っている模型に対する量子効果を議論する。最後の 6 章では得られた計算結果を踏まえて結論を述べ、今後の課題を述べる。

2 理論模型

本研究で扱う理論模型は、蜂の巣格子上で定義されるハミルトニアン式 (27) である。この章ではまずハミルトニアンを理論的に扱いやすい形に変形する。これにより、解析の見通しを付けやすくするだけでなく e_g 軌道模型との比較も容易になる。また、この模型の基礎的な性質である平均場近似における基底状態の縮退についても議論する。

2.1 理論模型の変形

式 (27) より、 RFe_2O_4 の軌道の有効ハミルトニアンは、蜂の巣格子上で

$$\hat{H} = -J \sum_{i \in A} \left[\tilde{\tau}_i^\beta \tilde{\tau}_{i+e_\alpha}^\gamma + \tilde{\tau}_i^\gamma \tilde{\tau}_{i+e_\beta}^\alpha + \tilde{\tau}_i^\alpha \tilde{\tau}_{i+e_\gamma}^\beta \right] \quad (29)$$

と書ける。ここで、 J は相互作用定数であり $J > 0$ とする*2。蜂の巣格子は bipartite であり、部分格子を図 15 のように A, B とする。また、最近接を結ぶベクトルを $e_\alpha, e_\beta, e_\gamma$ とし、同時に横のボンドを α ボンド、左上を向くボンドを β ボンド、左下を向くボンドを γ ボンドと定義する。軌道擬スピン $\tilde{\tau}_i^\eta$ は大きさ $1/2$ のスピンの、 $\eta = \alpha, \beta, \gamma$ として

$$\tilde{\tau}_i^\eta = T_i^z \cos \tilde{\varphi}_\eta + T_i^x \sin \tilde{\varphi}_\eta, \quad \tilde{\varphi}_\eta = \begin{cases} 0 & (\eta = \alpha) \\ \frac{2}{3}\pi & (\eta = \beta) \\ \frac{4}{3}\pi & (\eta = \gamma) \end{cases} \quad (30)$$

と定義する。式 (29) で書かれるハミルトニアンは $\tilde{\tau}_i^\beta \tilde{\tau}_{i+e_\alpha}^\gamma$ のように相互作用の方向と擬スピンの添え字が一致していないので扱いづらい。そのため式 (29) にユニタリー変換を施すことによりハミルトニアンを扱いやすい形にする。そのためにこの擬スピン演算子の回転を考える。 y 軸まわりの擬スピンの回転は

$$\begin{cases} e^{iT_i^y \theta} T_i^z e^{-iT_i^y \theta} = T_i^z \cos \theta - T_i^x \sin \theta \\ e^{iT_i^y \theta} T_i^x e^{-iT_i^y \theta} = T_i^x \cos \theta + T_i^z \sin \theta \end{cases} \quad (31)$$

であるから、

$$e^{iT_i^y \theta} \tilde{\tau}_i^\eta e^{-iT_i^y \theta} = T_i^z \cos(\tilde{\varphi}_\eta - \theta) + T_i^x \sin(\tilde{\varphi}_\eta - \theta) \quad (32)$$

となる。よって、ユニタリー演算子 U を

$$U = \exp \left[-i\theta_A \sum_{j \in A} T_j^y - i\theta_B \sum_{k \in B} T_k^y \right] \quad (33)$$

と定義し、 $\theta_A = \pi/6$, $\theta_B = 5\pi/6$ とすれば、

$$\begin{aligned} U^{-1} \tilde{\tau}_i^\beta \tilde{\tau}_{i+e_\alpha}^\gamma U &= e^{iT_i^y \theta_A} \tilde{\tau}_i^\beta e^{-iT_i^y \theta_A} \times e^{iT_{i+e_\alpha}^y \theta_B} \tilde{\tau}_{i+e_\alpha}^\gamma e^{-iT_{i+e_\alpha}^y \theta_B} \\ &= \tau_i^\alpha \tau_{i+e_\alpha}^\alpha \end{aligned} \quad (34)$$

となる。同様にして

$$U^{-1} \tilde{\tau}_i^\gamma \tilde{\tau}_{i+e_\beta}^\alpha U = \tau_i^\beta \tau_{i+e_\beta}^\beta \quad (35)$$

$$U^{-1} \tilde{\tau}_i^\alpha \tilde{\tau}_{i+e_\gamma}^\beta U = \tau_i^\gamma \tau_{i+e_\gamma}^\gamma \quad (36)$$

と計算できる。ここで τ^η は

$$\tau_i^\eta = T_i^z \cos \varphi_\eta + T_i^x \sin \varphi_\eta, \quad \varphi_\eta = \begin{cases} \frac{\pi}{2} & (\eta = \alpha) \\ \frac{7}{6}\pi & (\eta = \beta) \\ -\frac{\pi}{6} & (\eta = \gamma) \end{cases} \quad (37)$$

によって定義されるものである。これより、ハミルトニアンは

$$\begin{aligned} H &= U^{-1} \tilde{H} U = -J \sum_{i \in A} \left[\tau_i^\alpha \tau_{i+e_\alpha}^\alpha + \tau_i^\beta \tau_{i+e_\beta}^\beta + \tau_i^\gamma \tau_{i+e_\gamma}^\gamma \right] \\ &= -J \sum_{i \in A, \eta} \tau_i^\eta \tau_{i+e_\eta}^\eta \end{aligned} \quad (38)$$

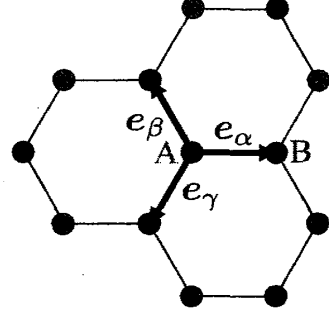


図 15 蜂の巣格子の構造。

*2 式 (29) で定義されるハミルトニアン中の $\tilde{\tau}$ は、式 (30) から T^x, T^z 平面内で定義される。ところで、 $\tilde{\tau} \rightarrow -\tilde{\tau}$ への変換、すなわち $T^x(T^z) \rightarrow -T^x(-T^z)$ への変換を施したとしても、 $[T^x, T^y] = iT^z$ 等の擬スピンの交換関係は不変である。このことから、式 (29) において片方の部分格子の擬スピン $\tilde{\tau}$ の符号をすべて反転させても擬スピンの交換関係は保たれるため、 J の符号の取り方で一般性を失わない。

となり、相互作用の方向と相互作用をする擬スピンの一致し扱いやすい形になった。この式 (29) から式 (38) へのユニタリー変換による相互作用の変換を図示したのが図 16 である。これ以降、式 (38) で定義されるハミルトニアンを解析することにする。また、 τ^η の定義式 (37) から明らかなように

$$\begin{aligned}\sum_{\eta} (\tau_i^\eta)^2 &= \sum_{\eta} [T_i^{z2} \cos^2 \varphi_\eta + T_i^{x2} \sin^2 \varphi_\eta + (T_i^z T_i^x + T_i^x T_i^z) \cos \varphi_\eta \sin \varphi_\eta] \\ &= \frac{3}{2} (T_i^{z2} + T_i^{x2})\end{aligned}\quad (39)$$

である。これより、擬スピンを x - z 平面内の 2 次元古典スピンと考えるならば、 $\sum_{\eta} (\tau_i^\eta)^2 = \frac{3}{2} \times \frac{1}{4} = \frac{3}{8}$ である。よってハミルトニアンは平方完成することができ

$$\begin{aligned}H &= -J \sum_{i \in A, \eta} \tau_i^\eta \tau_{i+e_\eta}^\eta \\ &= \frac{J}{2} \sum_{i \in A, \eta} (\tau_i^\eta - \tau_{i+e_\eta}^\eta)^2 - \frac{J}{2} \sum_{i \in A, \eta} (\tau_i^{\eta 2} + \tau_{i+e_\eta}^{\eta 2}) \\ &= \frac{J}{2} \sum_{i \in A, \eta} (\tau_i^\eta - \tau_{i+e_\eta}^\eta)^2 - \frac{3}{16} JN\end{aligned}\quad (40)$$

となる。最後の変形には部分格子 A は格子点が $N/2$ 個あることを用いた。これより、古典軌道模型における基底状態のエネルギーはサイト当たり $-3/16J$ であることがわかる。この結果は擬スピンを古典スピンとして扱っているため、擬スピンを量子的な演算子として扱う場合も考える必要がある。この場合は $T^{x2} = T^{y2} = T^{z2} = 1/4$ を用いれば $\sum_{\eta} (\tau_i^\eta)^2 = \frac{3}{2} (T_i^{z2} + T_i^{x2}) = \frac{3}{4}$ となり、ハミルトニアンは

$$H = \frac{J}{2} \sum_{i \in A, \eta} (\tau_i^\eta - \tau_{i+e_\eta}^\eta)^2 - \frac{3}{8} JN\quad (41)$$

と書ける。これより基底状態の波動関数を $|\psi_0\rangle$ として基底状態のエネルギーは

$$\begin{aligned}E_0 &= \langle \psi_0 | H | \psi_0 \rangle = \frac{J}{2} \sum_{i \in A, \eta} \langle \psi_0 | (\tau_i^\eta - \tau_{i+e_\eta}^\eta)^2 | \psi_0 \rangle - \frac{3}{8} JN \\ &= \frac{J}{2} \sum_{i \in A, \eta} \| (\tau_i^\eta - \tau_{i+e_\eta}^\eta) | \psi_0 \rangle \|^2 - \frac{3}{8} JN > -\frac{3}{8} JN\end{aligned}\quad (42)$$

となることが分かる。但し、途中の変形で擬スピン τ^η がエルミート演算子であることを用いた。これが量子模型の基底状態が満たす条件である。

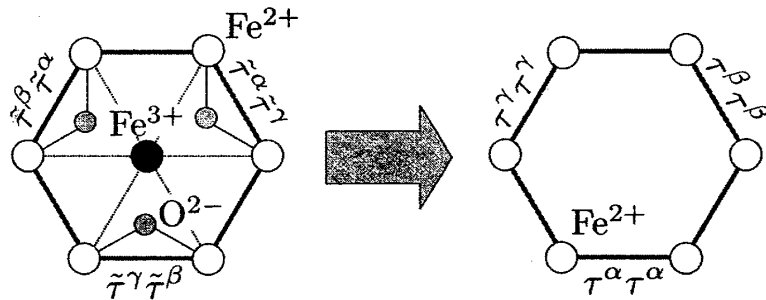


図 16 式 (29) から式 (38) へのユニタリー変換によるそれぞれのボンドの相互作用の変換を陽に表した図。左図がユニタリー変換をする前の式 (29) で記述される相互作用を表しており、右図はユニタリー変換後の式 (38) で記述される相互作用を表している。

2.2 相互作用のスペクトル表示

対象とするハミルトニアン式 (38) に、軌道擬スピン τ^n の定義式 (37) を代入すれば

$$H = -J \sum_{i \in A} \left[T_i^x T_{i+e_\alpha}^x + \frac{1}{4} T_i^x T_{i+e_\beta}^x + \frac{1}{4} T_i^x T_{i+e_\gamma}^x + \frac{3}{4} T_i^z T_{i+e_\beta}^z + \frac{3}{4} T_i^z T_{i+e_\gamma}^z \right. \\ \left. + \frac{\sqrt{3}}{4} (T_i^z T_{i+e_\beta}^x + T_i^x T_{i+e_\beta}^z) - \frac{\sqrt{3}}{4} (T_i^z T_{i+e_\gamma}^x + T_i^x T_{i+e_\gamma}^z) \right] \quad (43)$$

が得られる。次に Fourier 変換

$$T_\Lambda^\mu(\mathbf{k}) = \frac{1}{\sqrt{N/2}} \sum_{i \in \Lambda} T_{i,\Lambda}^\mu e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_i}, \quad T_{i,\Lambda}^\mu = \frac{1}{\sqrt{N/2}} \sum_{\mathbf{k}} T_\Lambda^\mu(\mathbf{k}) e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_i} \quad (44)$$

を行う。ここで Λ は部分格子のラベルで $\Lambda = A, B$ であり、 $\mu = x, z$ とする。また、 \mathbf{R}_i はサイト i の位置ベクトルである。この Fourier 変換を用いれば $\tilde{T}_B^\mu(\mathbf{k}) = e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{e}_\gamma} T_B^\mu(\mathbf{k})$ と置くと、 $\mathbf{e}_\alpha - \mathbf{e}_\gamma = \mathbf{a}$, $\mathbf{e}_\beta - \mathbf{e}_\gamma = \mathbf{b}$ から

$$H = -J \sum_{\mathbf{k}} \left[\left(e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{a}} + \frac{1}{4} e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{b}} + \frac{1}{4} \right) T_A^x(-\mathbf{k}) \tilde{T}_B^x(\mathbf{k}) + \left(\frac{3}{4} e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{b}} + \frac{3}{4} \right) T_A^z(-\mathbf{k}) \tilde{T}_B^z(\mathbf{k}) \right. \\ \left. + \left(\frac{\sqrt{3}}{4} e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{b}} - \frac{\sqrt{3}}{4} \right) T_A^x(-\mathbf{k}) \tilde{T}_B^z(\mathbf{k}) + \left(\frac{\sqrt{3}}{4} e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{b}} - \frac{\sqrt{3}}{4} \right) T_A^z(-\mathbf{k}) \tilde{T}_B^x(\mathbf{k}) \right] \quad (45)$$

が得られる。ここで、 \mathbf{a} 及び \mathbf{b} は蜂の巢格子の基本並進ベクトルであり、図 17 で定義される。また、式 (45) の係数を

$$A(\mathbf{k}) = e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{a}} + \frac{1}{4} e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{b}} + \frac{1}{4} \quad (46)$$

$$B(\mathbf{k}) = \frac{3}{4} e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{b}} + \frac{3}{4} \quad (47)$$

$$C(\mathbf{k}) = \frac{\sqrt{3}}{4} e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{b}} - \frac{\sqrt{3}}{4} \quad (48)$$

のように書くとハミルトニアンは行列表示で

$$H = -\frac{J}{2} \begin{pmatrix} T_A^x(-\mathbf{k}) & T_A^z(-\mathbf{k}) & \tilde{T}_B^x(-\mathbf{k}) & \tilde{T}_B^z(-\mathbf{k}) \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0 & 0 & A(\mathbf{k}) & C(\mathbf{k}) \\ 0 & 0 & C(\mathbf{k}) & B(\mathbf{k}) \\ A(-\mathbf{k}) & C(-\mathbf{k}) & 0 & 0 \\ C(-\mathbf{k}) & B(-\mathbf{k}) & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} T_A^x(\mathbf{k}) \\ T_A^z(\mathbf{k}) \\ \tilde{T}_B^x(\mathbf{k}) \\ \tilde{T}_B^z(\mathbf{k}) \end{pmatrix} \quad (49)$$

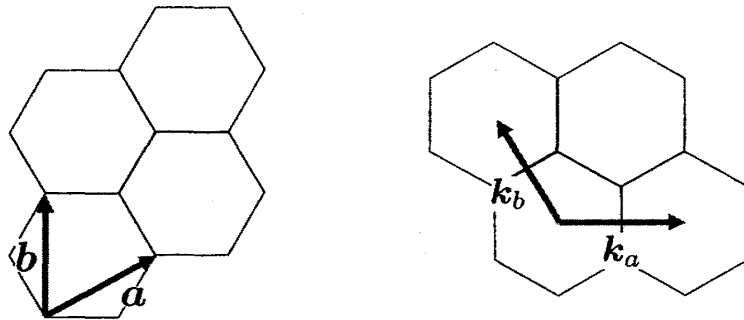


図 17 蜂の巢格子の実空間の基本並進ベクトル (左) と逆空間での基本並進ベクトル (右)

となる。ここで、上の行列はエルミート行列であるから、これを対角化するユニタリー行列を W とすると

$$H = T(\mathbf{k})^\dagger W \Lambda W^\dagger T(\mathbf{k}), \quad T(\mathbf{k}) \equiv \begin{pmatrix} T_A^x(\mathbf{k}) \\ T_A^z(\mathbf{k}) \\ \tilde{T}_B^x(\mathbf{k}) \\ \tilde{T}_B^z(\mathbf{k}) \end{pmatrix} \quad (50)$$

と書ける。対角化された行列 Λ は

$$\Lambda \equiv \begin{pmatrix} J_1(\mathbf{k}) & 0 & 0 & 0 \\ 0 & J_2(\mathbf{k}) & 0 & 0 \\ 0 & 0 & J_3(\mathbf{k}) & 0 \\ 0 & 0 & 0 & J_4(\mathbf{k}) \end{pmatrix}, \quad \begin{cases} J_1(\mathbf{k}) = -\frac{3}{4}J \\ J_2(\mathbf{k}) = -\frac{J}{4}\sqrt{3 + 2\cos\mathbf{k}\cdot\mathbf{a} + 2\cos\mathbf{k}\cdot(\mathbf{a}-\mathbf{b}) + 2\cos\mathbf{k}\cdot\mathbf{b}} \\ J_3(\mathbf{k}) = \frac{J}{4}\sqrt{3 + 2\cos\mathbf{k}\cdot\mathbf{a} + 2\cos\mathbf{k}\cdot(\mathbf{a}-\mathbf{b}) + 2\cos\mathbf{k}\cdot\mathbf{b}} \\ J_4(\mathbf{k}) = \frac{3}{4}J \end{cases} \quad (51)$$

である。ここで、

$$\tilde{T}(\mathbf{k}) \equiv W^\dagger T(\mathbf{k}) = \begin{pmatrix} v_1^\dagger(\mathbf{k}) \\ v_2^\dagger(\mathbf{k}) \\ v_3^\dagger(\mathbf{k}) \\ v_4^\dagger(\mathbf{k}) \end{pmatrix} T(\mathbf{k}) = \begin{pmatrix} v_1^*(\mathbf{k}) \cdot T(\mathbf{k}) \\ v_2^*(\mathbf{k}) \cdot T(\mathbf{k}) \\ v_3^*(\mathbf{k}) \cdot T(\mathbf{k}) \\ v_4^*(\mathbf{k}) \cdot T(\mathbf{k}) \end{pmatrix} \quad (52)$$

と書けば、ハミルトニアンは

$$H = \sum_{\mathbf{k}n} J_n(\mathbf{k}) \tilde{T}_n^*(\mathbf{k}) \tilde{T}_n(\mathbf{k}) \quad (53)$$

となる。ここで、 $v_n(\mathbf{k})$ は固有値 $J_n(\mathbf{k})$ の固有ベクトルである。この $J_n(\mathbf{k})$ をブリルアンゾーン内で描いたのが図 18 である。これを見ると、エネルギーの最も低い $J_n(\mathbf{k})$ の 1 つが平坦になっていることが分かる。この結果を e_g 軌道模型に対して行った図 4(a) と比較する。 e_g 軌道模型では、この図を見てわかるとおり $J(\mathbf{k})$ が平坦になるのは波数空間の一部だけである。それに対して、蜂の巣格子上の軌道模型では、任意の \mathbf{k} において $J(\mathbf{k})$ が平坦になっているため、 e_g 軌道模型よりも基底状態に大きな縮退が存在することが示唆される。また、 Γ 点におい

てエネルギーの最も低い $J_n(\mathbf{k})$ の面とその上の曲面が接している。これは、次に述べる軌道擬スピンを古典的に扱った場合にすべての擬スピンの同一方向を向くときが基底状態であるが、この状態が大域的で連続的な擬スピンの回転でエネルギーを変えないことに由来する。この計算は e_g 軌道

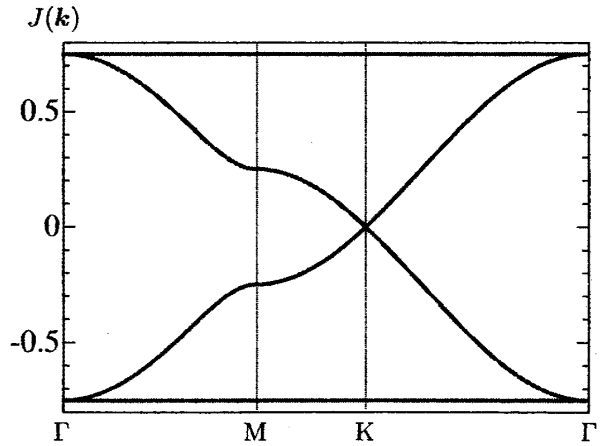


図 18 蜂の巣格子上の軌道模型における $J_n(\mathbf{k})$ のグラフ。最も下にある面は完全に平坦である。また、 $J_n(\mathbf{k})$ は $J(\mathbf{k}) = 0$ に対して対称。

模型と同様、平均場近似に対応する。そのため、古典模型では熱揺らぎによってこのような縮退が解ける可能性がある。

3 計算方法

本研究では、古典モンテカルロ法により前章で導入したハミルトニアン式 (38) を解析し、有限温度での軌道状態を調べた。また、基底状態からの熱揺らぎを取り入れたスピン波近似で解析計算を行った。ここまでは、モデルハミルトニアン式 (38) の擬スピン演算子 T^z, T^x を古典的な連続スピンとして扱っている。この理由として、解析する模型は蜂の巢格子であるから bipartite なため幾何学的なフラストレーションがしないが、量子モンテカルロ法は負符号問題により使えないためである。このことは、ハミルトニアン式 (38) に $T_i^z T_j^z$ という T^z を保存させないような項が存在するため、部分ボルツマン因子が負になる状態更新が容易に可能だからである。しかし、量子系の解析は小さい系ならば厳密対角化が行えるため、Lanczos 法を使った解析を行った。

3.1 マルチカノニカルモンテカルロ法

先行研究から、通常のシングルフリップのモンテカルロ法を用いて Edwards-Anderson パラメータが低温で増加しているという結果を得ている。しかしこのパラメータの増加は、軌道がグラス的になっているというだけでなく、モンテカルロ法の状態更新の過程で準安定状態に捕まっていた起こっているという可能性も否定できない。そのため、本研究では準安定状態に捕まりづらいマルチカノニカルモンテカルロ法を用いて解析を行った。以下では、まずモンテカルロ法の原理を説明し、次にこのマルチカノニカルモンテカルロ法について説明する。

3.1.1 モンテカルロ法の原理

統計力学において、ある温度 $T = 1/\beta$ における物理量 A の実現値はカノニカル平均 $\langle A \rangle = \frac{1}{Z} \sum_i A_i e^{-\beta E_i}$ で与えられる。ここで、状態 i のときの物理量とエネルギーを A_i, E_i と書いた。また、 Z は分配関数で $Z = \sum_i e^{-\beta E_i}$ で定義される。この状態 i の和をすべてとることができれば任意の温度での物理量 A のカノニカル平均は原理的には計算できる。しかし現実的には系のサイズが大きいき i の数が非常に多く、 i で和をとることはほぼ不可能となる。それに対して、 i の和に対して大きな寄与を与える状態というのはそれほど多くない。このことを利用してカノニカル平均を $\langle A \rangle \cong \frac{1}{N} \sum_{i:MC} A_i$ と書くことで計算を行う。 $\sum_{i:MC}$ は状態を確率 $p_i = e^{-\beta E_i}/Z$ で発生させたときの和であり、 N はそのサンプリング数である。この方法を用いることにより状態の和に対する寄与が大きいものを効率よくサンプリングできる。

任意の確率分布から出発してマルコフ連鎖によって唯一の定常状態 $P^{(eq)}$ に収束するためには、1. エルゴート性、2. 詳細釣り合い、の 2 つの条件が満たされていなければならない。エルゴート性とは有限回のステップである状態からすべての状態に遷移できるという性質であり、詳細釣り合いとは

$$\frac{w_{i \rightarrow j}}{w_{j \rightarrow i}} = \frac{P_j^{(eq)}}{P_i^{(eq)}} \quad (54)$$

の条件を満たすことである。但し、 $w_{i \rightarrow j}$ は単位時間あたりに状態 i から状態 j への遷移確率である。この条件を満たす $w_{i \rightarrow j}$ には任意性があるが、ここでは以下の式で与えられるメトロポリス法

と呼ばれる方法を用いる。

$$w_{i \rightarrow j} = \min [1, \exp [-\beta(E_j - E_i)]] \quad (55)$$

また、本研究では1回の状態更新に対して1つのサイトの更新しか行わない(シングルフリップ)ためエルゴート性を満たすことは自明である。

3.1.2 マルチカノニカルモンテカルロ法

正準集団における通常のモンテカルロ法は、マルコフ連鎖によってエネルギー分布 $H(E) \propto g(E)e^{-\beta E}$ を発生させ、その平均値及び分散から温度 β でのエネルギーや比熱を計算する。ここで、 $g(E)$ は状態密度である。しかしながら相転移等を伴う、つまり自由エネルギーの極小点の数が温度低下と共に増加する場合は、そのエネルギー分布の広がり通常低温において狭くなるため、ある自由エネルギーの極小点近傍の状態は他の極小点近傍の状態に移りづらい。これは、位相空間をあまり移動できないシングルフリップのモンテカルロ法で特に顕著となる。これを改善するための1つの方法として、 $H(E)$ の形を変えて低温でも他の状態に遷移できるようにしてやればよい。エントロピーは $S(E) \propto \ln g(E)$ で与えられる。これよりエネルギー分布は

$$\begin{aligned} H(E) &\propto \exp [S(E) - \beta E] \\ &= \exp [-S_0 + S(E) - \beta E] \end{aligned} \quad (56)$$

となるが、先の目的を達成するために $H(E) = \text{const.}$ となるようモンテカルロ法の確率 $e^{-\beta E}$ を $e^{-\omega(E)}$ に変更する。つまり、式 (56) から

$$H(E) = \exp [-S_0 + S(E) - \omega(E)] \quad (57)$$

としたとき、 $S(E) = \omega(E)$ であれば $H(E) = \text{const}$ になることがわかる。しかし、エントロピー $S(E)$ は未知の関数であるから、はじめから $\omega(E)$ を使ってモンテカルロ法を行うことは不可能である。式 (57) から $S(E) = S_0 + \omega(E) + \ln H(E)$ となるので、これを微分すると

$$\frac{dS}{dE} = \frac{d\omega}{dE} + \frac{d}{dE} \ln H(E) \quad (58)$$

が得られる。以下、繰り返しによりヒストグラムを平らにする方法を述べる。

3.1.2.1 ヒストグラムに基づいた方法 (Berg の方法)

修正されたボルツマン因子 $e^{-\omega(E)}$ を以下のように定義する [14]。

$$\omega(E) \equiv \beta(E)E - \alpha(E) \quad (59)$$

ここで、 $\alpha(E)$ 、 $\beta(E)$ はエネルギーに依存するパラメータである。最終的にはヒストグラムが平らになる $\omega(E)$ つまり、 $\alpha(E)$ 、 $\beta(E)$ を求めるのが目的である。ここで、 $\omega(E)$ を決めるのに2つのパラメータが存在するため、片方に以下の条件を課す。

$$\beta(E) \equiv \frac{d\omega}{dE} \quad (60)$$

これに (59) を代入することで、もう片方のパラメータ $\alpha(E)$ を

$$\frac{d\alpha(E)}{dE} = E \frac{d\beta(E)}{dE} \quad (61)$$

で決めることできる。 $\beta(E)$ の物理的な意味は、ヒストグラムが平らであれば (58) より

$$\beta(E) = \frac{d\omega}{dE} = \frac{dS}{dE} = \beta_{\text{true}}(E) \quad (62)$$

であるから、真の温度 $\beta_{\text{true}}(E)$ となる。次に、ヒストグラムを平らにする方法を述べる。修正されたボルツマン因子 $e^{-\omega(E)}$ でモンテカルロ法を行うと $H(E) \propto g(E)e^{-\omega(E)}$ でヒストグラムができる。つまり、既知の $e^{-\omega(E)}$ によりモンテカルロ法で $H(E)$ が作られるから、状態密度 $g(E)$ を求めることができる。しかし $H(E)$ は整数値しかとれないから $H(E) = 0$ となる範囲で $g(E)$ は正確な状態密度を表さなくなる。もちろんモンテカルロステップ数が増やし、取り得るエネルギー範囲で $H(E) \neq 0$ となれば、この方法で状態密度 $g(E)$ を求めることができるが、それではモンテカルロ法を行う意味はない。そのため $e^{-\omega'(E)} \propto 1/g(E)$ としてまたモンテカルロ法を行えば $H(E) \neq 0$ の範囲で新しいヒストグラムが平らになり、そうすれば $H(E) \neq 0$ である範囲が前回のヒストグラムより広くなる。これを繰り返せば知りたい範囲でヒストグラムを平らにすることができる。具体的には n 番目の修正されたボルツマン因子 $e^{-\omega_n(E)}$ からモンテカルロ法を行ってできたヒストグラム $H_n(E)$ を用いて $n+1$ 番目の修正されたボルツマン因子を

$$e^{-\omega_{n+1}(E)} \propto \frac{1}{g_n(E)} \propto \frac{e^{-\omega_n(E)}}{H_n(E)} \quad (63)$$

とすることで、 $H_{n+1}(E)$ は $H_n(E) \neq 0$ の範囲で平坦化されると予想される。式 (63) の両辺の対数を取り E で微分することにより

$$\frac{d\omega_{n+1}}{dE} = \frac{d\omega_n}{dE} + \frac{d}{dE} \ln H_n(E) \quad (64)$$

が得られる。 $\beta(E)$ の定義から

$$\beta_{n+1}(E) = \beta_n(E) + \frac{d}{dE} \ln H_n(E) \quad (65)$$

を用いてヒストグラムを平らにしていける。実際は E を離散化しないとヒストグラム $H(E)$ を作ることができないので、式 (61) と式 (65) の微分も離散化することで計算を行っていく。モデルが離散の場合はエネルギーの離散化を最小励起より大きくとらなければいけない。

計算手順としては、まず適当な β_0 (通常は $\beta_0 = 0$) でカノニカルモンテカルロ法を行う。これのできるヒストグラム $H_0(E)$ を使って式 (65) を離散化した式

$$\beta_{n+1}(E) = \beta_n(E) + \frac{1}{\varepsilon} \ln \left[\frac{H_n(E + \varepsilon)}{H_n(E)} \right] \quad (66)$$

から $\beta_1(E)$ を計算することができる。この式を用いてヒストグラムを平坦化したい範囲で β の更新を行う。 $E < E_{\text{max}}$ (通常は $E_{\text{max}} = 0$) の範囲で式 (66) を使い、それ以外は β の更新を行わないとする。ここで、 ε は離散化されたエネルギーの最小単位である。次に $\alpha_1(E)$ を式 (61) を離散化した式

$$\alpha_n(E - \varepsilon) = \alpha_n(E) + [\beta_n(E - \varepsilon) - \beta_n(E)] E, \quad \alpha_n(E_{\text{max}}) = 0 \quad (67)$$

で決定する。これで、 $e^{-\omega_1(E)}$ が決まるから、またモンテカルロ法を用いて $H_1(E)$ を作り、式 (66) から $\beta_2(E)$ を求めるということを繰り返す。これにより知りたい範囲でヒストグラムが平坦化するまで繰り返しを行う。

物理量 A の熱平均は

$$\langle A \rangle_\beta = \frac{\sum_n A_n e^{-\beta E_n}}{\sum_n e^{-\beta E_n}} = \frac{\sum_E \sum_{n \in \{n | E_n = E\}} A_n e^{-\beta E}}{\sum_E \sum_{n \in \{n | E_n = E\}} e^{-\beta E}} = \frac{\sum_E A_E D(E) e^{-\beta E}}{\sum_E D(E) e^{-\beta E}} \quad (68)$$

となる。ここで、 $D(E) \equiv \sum_{n \in \{n|E_n=E\}} 1$ はエネルギー E の状態数であり、 A_E はエネルギー E のときの物理量 A の平均 (ミクロカノニカル平均) として

$$A_E \equiv \frac{1}{D(E)} \sum_{n \in \{n|E_n=E\}} A_n \quad (69)$$

により定義される。次に $g(E) \propto D(E)$ であるから、式 (63) を用いて

$$\langle A \rangle_\beta = \frac{\sum_E A_E g(E) e^{-\beta E}}{\sum_E g(E) e^{-\beta E}} = \frac{\sum_E A_E H(E) e^{\omega(E) - \beta E}}{\sum_E H(E) e^{\omega(E) - \beta E}} \quad (70)$$

を得る。これではミクロカノニカル平均 A_E を計算するために状態数が必要であるように見えるが

$$A_E \cong \frac{1}{H(E)} \sum_{n \in \text{MCstates}(E)} A_n \quad (71)$$

とすることでミクロカノニカル平均を再現することができる。ここで $\text{MCstates}(E)$ とは $e^{-\omega(E)}$ でモンテカルロ法を行ったときに通ったエネルギー E の状態を表す。

3.1.2.2 エネルギーの揺らぎを利用する方法 (CFP 法)

前述の方法ではエネルギーを離散化するため、連続的なエネルギー値を取るモデルでは、精度を上げるためにはエネルギーを細かく取らなければいけない。このためヒストグラムに入る個数が減るので、必然的にモンテカルロステップ数を上げなければいけない。それを避けるため、ヒストグラムを用いずに修正されたボルツマン因子を計算する [15]。そのために、エネルギー分布の広がりを使ってエントロピーを求める。例えば、 $\omega(E) = \beta E$ のとき、エネルギー分布 $H(E)$ がガウシアン

$$H(E) \propto \exp \left[-\frac{1}{2\sigma_\beta^2} (E - \mu_\beta)^2 \right] \quad (72)$$

となれば、式 (58) から

$$\frac{dS}{dE} = \beta - \frac{1}{\sigma_\beta^2} (E - \mu_\beta) \quad (73)$$

より、関数 dS/dE の傾き

$$\frac{d^2 S}{dE^2} = -\frac{1}{\sigma_\beta^2} \quad (74)$$

がわかる。このエネルギー分布の広がりが dS/dE の傾きであることを利用してある範囲で $d\omega/dE = dS/dE$ となるようにすれば、その範囲でエネルギー分布が平らになる。

手順としては、Berg の方法と同様にある温度 $\beta_0 (= 0)$ でモンテカルロ法を行う (つまり $\omega_0 = \beta_0 E$)。これでできたヒストグラムから、その平均 μ_0 と標準偏差 σ_0 が得られる。これらを計算するのに実際にヒストグラムを描かなくても良いのがこの方法の利点である。 σ_0 とエントロピーのエネルギー微分の傾きは、ヒストグラムがガウシアンであることを仮定すれば式 (74) で関係づけられているから、エネルギー μ_0 での dS/dE の傾きがわかる。これを用いて新しい修正されたボルツマン因子の微分 $d\omega/dE$ を dS/dE に近づける。今、 dS/dE を 1 次近似として $d\omega/dE$ を決めるわけだから、 $d\omega/dE = E/\sigma_0^2 + C$ とする範囲を広く取りすぎるとヒストグラムが平らにならなくなる。そのため、 $\mu_1 \equiv \alpha \sigma_0$ として、 $\mu_1 < E < \mu_0$ の範囲を σ_0^2 を使って dS/dE を 1 次

近似する。また、 $E < \mu_1$ において温度 β_1 で通常のモンテカルロ法を行えば、 $E < \mu_1$ のヒストグラムから、前と同様にエネルギー μ_1 での dS/dE の傾きがわかる。これを繰り返していけば、 $d\omega/dE \cong dS/dE$ となりヒストグラムが平坦化される。

具体的には、 $\omega_0 = \beta_0 E$ でモンテカルロ法を行い、それによってできるヒストグラムから平均値 μ_0 、標準偏差 σ_0 を得る。 $\mu_1 \equiv \mu_0 - \alpha\sigma_0$ として、 $\mu_1 < E < \mu_0$ の範囲でヒストグラムを平坦化するように、修正されたボルツマン因子を

$$\omega_1(E) = \begin{cases} \beta_0 E & \mu_0 < E \\ b_0 + \beta_0(E - \mu_0) - \frac{(E - \mu_0)^2}{2\sigma_0^2} & \mu_1 < E < \mu_0 \\ b_1 + \beta_1(E - \mu_1) & E < \mu_1 \end{cases} \quad (75)$$

のようにする。ここで、 b_0, b_1, β_1 は $\omega_1(E)$ と $d\omega_1/dE$ が接続するように決定する。つまり、 $b_0 = \beta_0\mu_0$, $b_1 = \beta_0\mu_1 - \alpha^2/2$, $\beta_1 = \beta_0 + \alpha/\sigma_0$ とする。この新しいボルツマン因子でまたモンテカルロ法を行い、 $E < \mu_1$ の範囲でヒストグラムの標準偏差 σ_1 を求める。前回と同様に $\mu_2 \equiv \mu_1 - \alpha\sigma_1$ として、 $\mu_2 < E < \mu_1$ の範囲でヒストグラムを平坦化するように、修正されたボルツマン因子を

$$\omega_1(E) = \begin{cases} \beta_0 E & \mu_0 < E \\ b_0 + \beta_0(E - \mu_0) - \frac{(E - \mu_0)^2}{2\sigma_0^2} & \mu_1 < E < \mu_0 \\ b_1 + \beta_1(E - \mu_1) - \frac{(E - \mu_1)^2}{2\sigma_1^2} & \mu_2 < E < \mu_1 \\ b_2 + \beta_2(E - \mu_2) & E < \mu_2 \end{cases} \quad (76)$$

のようにする。ここで、 $b_2 = b_1 - \beta_1\sigma_1\alpha - \alpha^2/2$, $\beta_2 = \beta_1 + \alpha/\sigma_1$ である。これを繰り返すことでヒストグラムを平坦化していく。ほしい範囲でヒストグラムが平坦化されれば、Berg の方法と同様に物理量を計算することができる。

3.2 Lanczos 法による厳密対角化

本研究で扱っている模型である式 (38) の擬スピンを量子力学的な演算子として扱う場合、このハミルトニアンには $T_i^z T_j^z$ という項が含まれているため T^z が保存しない。そのため、ハミルトニアンの厳密対角化は、 T^z で部分空間を区切ることができず、ハミルトニアンの対角化は $2^N \times 2^N$ (N はサイト数) に対して行う必要がある。そのため、全固有値と固有ベクトルを求められるが $2^N \times 2^N$ 分のメモリが必要なハウスホルダー法よりも、基底状態近傍の状態しか求められないが、 2^N 分のメモリで足りる Lanczos 法を用いることにする [17]。これにより、基底状態のエネルギー及び相関関数等の物理量を計算する。

3.2.1 Lanczos 法の原理

Lanczos 法はハウスホルダー法で扱えないような大次元の実対称行列を対角化する手法である。その基本的な原理は、対角化したい $N \times N$ の行列から絶対値が最大の固有値に対応する固有ベクトルが多く含まれるだろう $m \times m$ の部分空間に落としてそれを対角化する手法である。これ以降、実対称行列 A の固有値は $\lambda_1 < \lambda_2 < \dots$ を満足するものとする。この $N \times N$ の行列 A を直交変換により $m \times m$ の小さい行列 T に落とすことを考える。なおかつ、 T の基底ベクトルで張られる部分空間には A の基底状態の固有ベクトルが含まれていなければいけない。ここではその条件を満たす部分空間として $v_1, Av_1, A^2v_1, \dots, A^{m-1}v_1$ を互いに正規直交化させたベクトルで張られる空間を採用する。ここで v_1 は任意のベクトルである。このベクトル v_1 を A の固有ベクトル x_i で展開すると $v_1 = \sum_{i=1}^N c_i x_i$ と書ける。これより $A^m v_1 = \sum_{i=1}^N c_i A^m x_i = \sum_{i=1}^N c_i \lambda_i^m x_i$ となるから

$|\lambda_1| > |\lambda_2| > \dots$ より m が大きいとき $A^m v_i$ の成分の大部分は基底状態の固有ベクトル x_1 となる。よって $v_1, Av_1, A^2 v_1, \dots, A^{m-1} v_1$ を互いに正規直交化させたベクトルで張られる空間には A の基底状態の固有ベクトル x_1 が十分含まれていることがわかる。次に $v_1, Av_1, A^2 v_1, \dots, A^{m-1} v_1$ を互いに正規直交化して v_1, v_2, \dots, v_m を求める方法を考える。但し初期ベクトル v_1 は絶対値が 1 のベクトルであるとする。 $k+1$ 個目の基底ベクトルを作るには、 k 個の正規直交ベクトル $v_1 \dots v_k$ のすべてに対して Av_k を直交化させなければいけない。しかし A が実対称行列であることから、この直交化は v_{k-1} と v_k に対して行えば十分であることが言える。証明は $j < k-1$ において $(Av_k)^T v_j$ を計算すればよい。 A が対称行列であることから $(Av_k)^T v_j = v_k^T Av_j$ となる。また Av_j を $v_1 \dots v_j$ に対して直交化したのが v_{j+1} であるから $Av_j = \sum_{i=1}^{j+1} c_i v_i$ と書ける。これより $(Av_k)^T v_j = \sum_{i=1}^{j+1} c_i v_k^T v_i$ が得られる。ここで、 v_k と v_i ($i < k$) は仮定より直交しているから $(Av_k)^T v_j = 0$ が示された。このことから v_{k+1} を作るためには Av_k を v_{k-1} と v_k のみに直交化させて作る。

具体的な手順としては、規格化された適当なベクトル v_1 を用意し、 Av_1 を v_1 に対してシュミットの直交化を行い、 v_2 を作るという操作を逐次繰り返すことになる。一般の k に対しては前述の通り Av_k を v_{k-1} と v_k のみに直交化させれば十分である。これにより、

$$\alpha_k = v_k^T Av_k \quad (77)$$

$$\beta_k = \sqrt{(Av_k - \beta_{k-1} v_{k-1} - \alpha_k v_k)^T (Av_k - \beta_{k-1} v_{k-1} - \alpha_k v_k)} \quad (78)$$

として、 $N \times m$ の行列 $V_m = (v_1, v_2, \dots, v_m)$ を定義すると

$$AV_m = (v_1, v_2, \dots, v_m, v_{m+1}) \begin{pmatrix} \alpha_1 & \beta_1 & & & \\ \beta_1 & \alpha_2 & \beta_2 & & \\ & \beta_2 & \ddots & \ddots & \\ & & \ddots & \ddots & \beta_{m-1} \\ & & & \beta_{m-1} & \alpha_m \\ & & & & \beta_m \end{pmatrix} \quad (79)$$

$$= (v_1, v_2, \dots, v_m) \begin{pmatrix} \alpha_1 & \beta_1 & & & \\ \beta_1 & \alpha_2 & \beta_2 & & \\ & \beta_2 & \ddots & \ddots & \\ & & \ddots & \ddots & \beta_{m-1} \\ & & & \beta_{m-1} & \alpha_m \end{pmatrix} + v_{m+1} \underbrace{(0, 0, \dots, 0, \beta_m)}_{m \text{ 個}} \quad (80)$$

$$= V_m T_m + \beta_m v_{m+1} e_{m+1}^T \quad (81)$$

と書ける。ここで、 T_m は

$$T_m = \begin{pmatrix} \alpha_1 & \beta_1 & & & \\ \beta_1 & \alpha_2 & \beta_2 & & \\ & \beta_2 & \ddots & \ddots & \\ & & \ddots & \ddots & \beta_{m-1} \\ & & & \beta_{m-1} & \alpha_m \end{pmatrix} \quad (82)$$

で定義される三重対角行列、 e_m は m 番目の要素のみが 1 でそれ以外が 0 の m 次元のベクトルである。ここで、 $m \ll N$ であるから V_m は QL 法を用いて容易に対角化でき、 m 個の固有値 $\{\theta_i\}$ とそれに対応する固有ベクトル $\{s_i\}$ が得られる。今、 $x_i = V_m s_i$ とすると、式 (81) から

$$AV_m s_i = V_m \theta_i s_i + \beta_m v_{m+1} (e_{m+1}^T s_i) \quad (83)$$

$$\rightarrow Ax_i = \theta_i x_i + \beta_m v_{m+1} (e_{m+1}^T s_i) \quad (84)$$

であるから

$$||Ax_i - \theta_i x_i|| = \beta_m |e_{m+1}^T s_i| \quad (85)$$

が得られるので $\beta_m |e_{m+1}^T s_i|$ が小さければ A の固有値は三重対角行列 T_m の固有値 θ_i で近似でき、固有ベクトルは $V_m s_i$ となることわかる。

4 古典模型における計算結果

この章ではまず、式 (38) で与えられるハミルトニアン of 擬スピン τ を古典スピンとして扱う方法を述べて、古典模型におけるハミルトニアン of の性質を議論する。また、この古典模型に対して、自明な基底状態である擬スピンの一様な方向を向いている状態に対してスピン波近似を行い、熱揺らぎに対する安定性を議論する。次に、モンテカルロ法を用いて有限温度の解析を行い、スピン波近似で取り入れられなかった部分を考慮することでスピン波近似と相補的な考察をする。最後に古典模型において熱揺らぎで安定化する状態について詳しく説明する。

4.1 基底状態の構造の解析

軌道の擬スピンを T^z, T^x の 2 成分の古典スピンとして図 19 のように θ で指定する。

$$T_i^z = \frac{1}{2} \sin(-\theta_i) = -\frac{1}{2} \sin \theta_i \quad (86)$$

$$T_i^x = \frac{1}{2} \cos(-\theta_i) = \frac{1}{2} \cos \theta_i \quad (87)$$

このとき、式 (37) から

$$\tau_i^\alpha = \frac{1}{2} \cos \theta_i, \quad \tau_i^\beta = \frac{1}{2} \cos \left(\theta_i - \frac{2}{3}\pi \right), \quad \tau_i^\gamma = \frac{1}{2} \cos \left(\theta_i + \frac{2}{3}\pi \right) \quad (88)$$

となる。このことから、擬スピンを古典スピンとして扱ったときは図 20 で示すように、擬スピン T が与えられたとき $\tau^\alpha, \tau^\beta, \tau^\gamma$ というのはそれぞれ対応するボンドへの射影であることがわかる。また、式 (40) から擬スピンを古典的に扱った場合の基底状態について考察する。式 (40) のように変形されたハミルトニアンは

$$H = \frac{J}{2} \sum_{i \in A, \eta} \left(\tau_i^\eta - \tau_{i+e_\eta}^\eta \right)^2 - \frac{3}{16} JN \quad (89)$$

と書ける。この式の第一項が 0 であれば基底状態となるわけだが、この第一項を見ると、 α ボンドを介する相互作用においては $\tau_i^\alpha = \tau_{i+e_\alpha}^\alpha$ つまり α ボンドへの射影が等しく、 β ボンドを介する相互作用においては $\tau_i^\beta = \tau_{i+e_\beta}^\beta$ つまり β ボンドへの射影が等しく γ ボンドに関しても同様なことがいえれば基底状態であることが分かる。このように基底状態になりうる相互作用をするボンドへの射影が等しいスピン配置の例を図 21 に示す。もちろん擬スピンのすべて同じ方向を向いた一様な状態に対してボンド方向への擬スピンの射影が等しいのは自明であるから、擬スピンのすべて一方向を向いた状態は必ず基底状態である。しかし、基底状態の条件として擬スピンに対して相互作用をするボンドへの射影が等しいことしかないことから、図 21 に示すような長距離相関がないと思われる状態も基底状態となる。

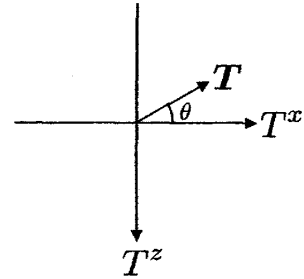


図 19 軌道擬スピンの指定法

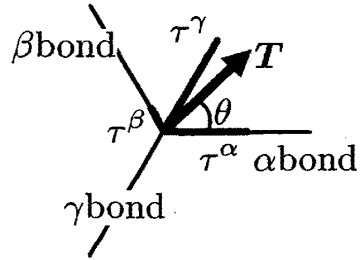


図 20 τ^η の幾何学的な意味。

また、式 (89) から射影の等しさを保つような連続的な回転の縮退がある。このことを踏まえて、擬スピン全体を回転させるとすべての擬スピンをボンド方向に向かせることができる。図 21 に対してその操作を行ったときを図 22 に示す。この図 22 の右図の特徴は、1 つの格子点に着目するとその擬スピンの向いている方向に存在する擬スピンが同じ方向を向いている。そのようなペアを図 22 の右図では青線で囲んである。つまり、1 つの格子点から出る 3 つのボンドのうち 1 つは擬スピンがボンド方向を向いてそろっている。そのようなペアで蜂の巣格子を埋め尽くせば、擬スピンのボンド方向を向いた状態を作ることができる。そして任意の基底状態は、この状態からの射影の等しさを変えないような擬スピンの連続的な回転により作り出すことができる。

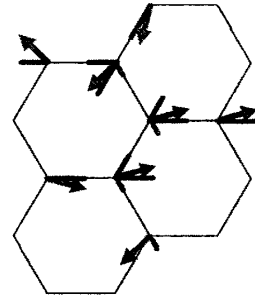


図 21 相互作用をするボンドへの射影が等しいスピン配置の例。

これらをまとめると古典模型における基底状態の構造は次のようになる。まず、母状態として擬スピンのボンド方向を向いている状態を考える。この状態は全ボンドうち、その $1/3$ を選ぶことから考えることができる。但し、選ぶボンドは隣り合ってははいけない。これは炭素原子からなる蜂の巣格子において二重結合のボンドを選ぶのと同値である。このようにして選んだボンドに対して、そのボンド方向を向いた擬スピンを置いていく。この操作の例を示したのが図 23 である。具体的には図 15 で定義される α 方向のボンドに対しては e_α を向く擬スピンを置き、 β 方向のボンドに対しては e_β 、 γ 方向のボンドに対しては e_γ を向く擬スピンを置くことにする。このようにして作られた基底状態に対して擬スピンの連続的な回転を施せば任意の基底状態を作ることができる。つまり、基底状態には、図 23 で示させるような母状態の可算個の縮退と、そこから作られる連続的な縮退が存在することになる。

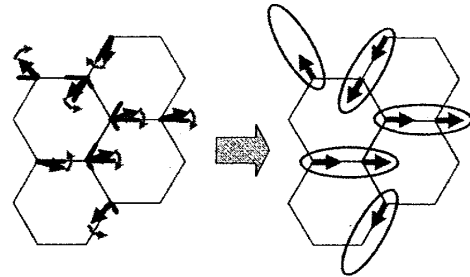


図 22 図 21 に対して射影を保つような回転を行い、擬スピンをボンド方向に揃える操作。

4.2 スピン波近似による解析

前節の議論から、基底状態には母状態となる可算個の縮退とそのそれぞれの母状態から作られる連続的な縮退が存在することを見出だした。この節では熱揺らぎに対する基底状態の安定性を議論し、有限温度において

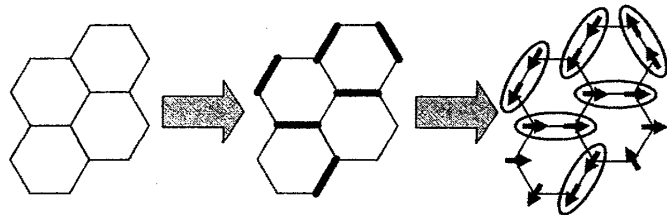


図 23 ボンド方向を向いた状態である母状態の作り方。中央の図のようにボンドを選び、そこにそのボンド方向を向いた 2 つの擬スピンを置く。

その縮退が解けるかどうかを調べる。ここでは特に基底状態の 1 つである擬スピンが一様な状態に着目し、そこからの揺らぎを取り入れて自由エネルギーを計算するスピン波近似により解析を行う。

軌道擬スピンの古典的扱を古典的に扱った場合、すべての擬スピンの同一方向を向いた状態は自明な基底状態であり、図 19 のようにその擬スピンの T^z 軸からのなす角を θ^* とする。この状態に

熱揺らぎを加えたときの自由エネルギーを θ^* の関数を考えることにより、一様な基底状態に熱揺らぎが加わったときの安定性を議論する。これと同様な計算は e_g 軌道模型において行われており [2]、本研究でもそれに沿って計算した。基本的には、各サイトの擬スピンの角度を θ_i としたときに、図 24 のように一様な状態からのずれを $\xi_i \equiv \theta_i - \theta^*$ とし、 $\xi_i \ll 1$ 及び $\beta \gg 1$ のもとで、自由エネルギー $F(\theta^*)$ を計算する。以下ではその計算を詳しく述べる。

低温を考えて、熱による擬スピンの一様な状態からの揺らぎが小さいとして $\xi_i \ll 1$ のとき

$$\cos \theta_i \cong \cos(\theta^* + \xi_i) = \cos \theta^* - \xi_i \sin \theta^* \quad (90)$$

であるから、式 (40) の第一項は、

$$\sum_{\eta} \left(\tau_i^{\eta} - \tau_{i+e_{\eta}}^{\eta} \right)^2 = \sum_{\eta} q_{\eta}(\theta^*) (\xi_i - \xi_{i+e_{\eta}})^2 \quad (91)$$

と書ける。ここで、 $q_{\eta}(\theta^*)$ は

$$q_{\eta}(\theta^*) = \begin{cases} \frac{1}{4} \sin^2 \theta^* & (\eta = \alpha) \\ \frac{1}{4} \sin^2 \left(\theta^* - \frac{2}{3}\pi \right) & (\eta = \beta) \\ \frac{1}{4} \sin^2 \left(\theta^* + \frac{2}{3}\pi \right) & (\eta = \gamma) \end{cases} \quad (92)$$

と定義した。この近似のもとでのハミルトニアン H_{sw} は式 (40) に代入することで

$$H_{sw} = \frac{J}{2} \sum_{i \in A, \eta} q_{\eta}(\theta^*) (\xi_i - \xi_{i+e_{\eta}})^2 \quad (93)$$

のようになる。但し、基底エネルギーを表す式 (40) の第 2 項は落とした。

次に、分配関数 $Z(\theta^*)$ を計算する。Fourier 変換

$$\xi_{\mathbf{k}}^{\Lambda} = \frac{1}{\sqrt{N/2}} \sum_{i \in \Lambda} \xi_i^{\Lambda} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_i}, \quad \xi_i^{\Lambda} = \frac{1}{\sqrt{N/2}} \sum_{\mathbf{k}} \xi_{\mathbf{k}}^{\Lambda} e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_i} \quad (94)$$

を用いる。ここで Λ は部分格子のラベルで $\Lambda = A, B$ である。これをハミルトニアンに代入すると、 i サイトが A 格子より $i + e_{\eta}$ サイトは B 格子でなくてはならないから

$$-\beta H_{sw} = -\frac{\beta J}{2} \sum_{i \in A, \eta} q_{\eta}(\theta^*) (\xi_i - \xi_{i+e_{\eta}})^2 = -\frac{\beta J}{2} \sum_{\eta} q_{\eta}(\theta^*) \sum_{\mathbf{k}} |\xi_{\mathbf{k}}^A - \xi_{\mathbf{k}}^B e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{e}_{\eta}}|^2 \quad (95)$$

のように計算できる。変形の途中で $\xi_{-\mathbf{k}}^{\Lambda} = (\xi_{\mathbf{k}}^{\Lambda})^*$ を用いた。

ここから、 $\xi_{\mathbf{k}}^{\Lambda} = |\xi_{\mathbf{k}}^{\Lambda}| e^{i\varphi_{\mathbf{k}}^{\Lambda}}$ と極形式で書くと、 $\phi_{\mathbf{k}} = \varphi_{\mathbf{k}}^B - \varphi_{\mathbf{k}}^A$ として

$$-\beta H_{sw} = -\beta J \sum_{\mathbf{k}} |\xi_{\mathbf{k}}^A|^2 \sum_{\eta} q_{\eta}(\theta^*) \left| 1 - \frac{|\xi_{\mathbf{k}}^B|}{|\xi_{\mathbf{k}}^A|} e^{i\phi_{\mathbf{k}}} e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{e}_{\eta}} \right|^2 \quad (96)$$

途中の変形には $\xi_{-\mathbf{k}}^{\Lambda} = (\xi_{\mathbf{k}}^{\Lambda})^*$ より $|\xi_{-\mathbf{k}}| = |\xi_{\mathbf{k}}|$ 及び $\phi_{-\mathbf{k}} = -\phi_{\mathbf{k}}$ であることを用いた。 \mathbf{k} の和はもとの半分である ($N/4$ 個) である。ところで分配関数は $Z = \int \prod_i d\xi_i e^{-\beta H_{sw}}$ であるが、これを変数変換することにより

$$Z = A \int \prod_{\mathbf{k}}^{\text{half}} d|\xi_{\mathbf{k}}^A| d|\xi_{\mathbf{k}}^B| d\varphi_{\mathbf{k}}^A d\varphi_{\mathbf{k}}^B |\xi_{\mathbf{k}}^A| |\xi_{\mathbf{k}}^B| e^{-\beta H_{sw}} \quad (97)$$

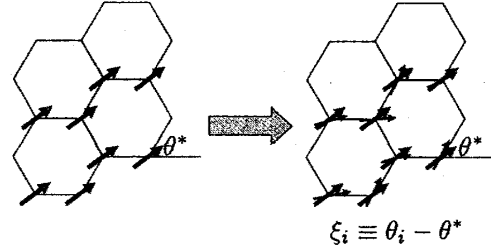


図 24 スピン波近似で用いる基底状態と励起状態。

となる。ここで A は ξ_i から $\text{Re}\xi_k^A$ と $\text{Im}\xi_k^A$ へのヤコビアンであり、この変換は線形変換であるからヤコビアンは定数 ($A>0$) になる。ボルツマン因子は式 (96) より

$$e^{-\beta H_{sw}} = \prod_k^{\text{half}} \exp \left[-\beta J |\xi_k^A|^2 \sum_{\eta} q_{\eta}(\theta^*) \left| 1 - \frac{|\xi_k^B|}{|\xi_k^A|} e^{i\phi_k} e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{e}_{\eta}} \right|^2 \right] \quad (98)$$

であるから分配関数は

$$Z = A \prod_k^{\text{half}} \int d|\xi^A| d|\xi^B| d\varphi^A d\varphi^B |\xi^A| |\xi^B| \exp \left[-\beta J |\xi^A|^2 \sum_{\eta} q_{\eta}(\theta^*) \left| 1 - \frac{|\xi^B|}{|\xi^A|} e^{i\phi} e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{e}_{\eta}} \right|^2 \right] \quad (99)$$

となる。この中の位相の積分は片方がすぐに実行でき $d\varphi^A d\varphi^B \rightarrow 2\pi d\phi$ であり、絶対値の積分は $|\xi^B|/|\xi^A| = y$ と置くことにより $d|\xi^B| = |\xi^A| dy$ とできる。よって $|\xi^A| = x$ とおけば

$$Z = A \prod_k^{\text{half}} 2\pi \int_0^{\infty} dx \int_0^{\infty} x dy \int_0^{2\pi} d\phi x^2 y \exp \left[-\beta J x^2 \sum_{\eta} q_{\eta}(\theta^*) \left| 1 - y e^{i\phi} e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{e}_{\eta}} \right|^2 \right] \quad (100)$$

となる。ここで、考えているのが十分低温 ($\beta \gg 1$) であるから、 $|\xi^A| = x$ の積分範囲を無限大で近似する。簡単のため

$$I = \sum_{\eta} q_{\eta}(\theta^*) \left| 1 - y e^{i\phi} e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{e}_{\eta}} \right|^2 > 0 \quad (101)$$

とおくと

$$Z = A \prod_k^{\text{half}} 2\pi \int_0^{\infty} dy \int_0^{2\pi} d\phi y \int_0^{\infty} dx x^3 \exp [-\beta J x^2 I] \quad (102)$$

のように x で積分できることがわかる。公式 $\int_0^{\infty} x^3 e^{-ax^2} dx = \frac{1}{2a^2}$ ($a > 0$) を用いて

$$Z = A \prod_k^{\text{half}} \frac{\pi}{(\beta J)^2} \int_0^{\infty} dy \int_0^{2\pi} d\phi \frac{y}{I^2} \quad (103)$$

を得る。よって、

$$\ln Z = \ln A + \frac{N}{4} \ln \frac{\pi}{(\beta J)^2} + \sum_k^{\text{half}} f(\theta^*, \mathbf{k}) \quad (104)$$

となる。ここで、

$$f(\theta^*, \mathbf{k}) = \ln \int_0^{\infty} dy \int_0^{2\pi} d\phi \frac{y}{I^2} \quad (105)$$

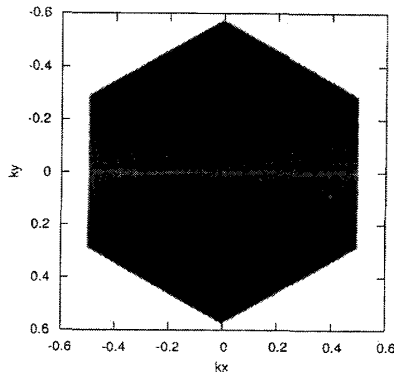
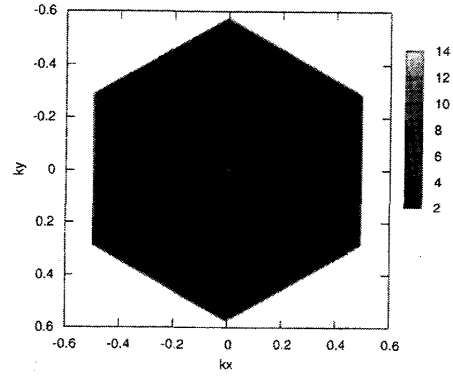
とおいた。この $f(\theta^*, \mathbf{k})$ を計算する際には、多重積分を行わなければならないが、これを解析的に行うのは困難なため、Simpson 則を用いて数値的に積分する [18]。

ところで、式 (104) から自由エネルギーは

$$F(\theta^*) = -\frac{1}{\beta} \ln A - \frac{N}{4\beta} \ln \frac{\pi}{(\beta J)^2} - \frac{1}{\beta} \sum_k^{\text{half}} f(\theta^*, \mathbf{k}) \quad (106)$$

で与えられる。この式 (106) から比熱を求めると、スピン波近似の適応可能な範囲 $\beta \gg 1$ において θ^* に依らず

$$C_V = k_B \beta^2 \frac{\partial^2}{\partial \beta^2} \ln Z = k_B \beta^2 \frac{\partial^2}{\partial \beta^2} \left(-\frac{N}{2} \ln \beta \right) = \frac{1}{2} N k_B \quad (107)$$


 図 25 $f(\theta^*, k_x, k_x)$; $\theta^* = 0$.

 図 26 $f(\theta^*, k_x, k_y)$; $\theta^* = \frac{\pi}{6}$.

となる。

この結果は、エネルギーの等分配則から理解することができる。それは、低温つまり $\beta \gg 1$ のときスピン波近似をすると、スピン波近似は調和近似であるから、1つのサイトに対して1つ存在する擬スピンの自由度 ξ_i に対してエネルギーにして $\frac{1}{2}k_B T$ が割り当てられることに由来する。実際、モンテカルロ法で行った比熱の温度変化 (図 34) を見ても $T \rightarrow 0$ のときの比熱は $C_v/Nk_B \rightarrow 0.5$ となっておりスピン波近似の結果と矛盾しない。次に、 θ^* での系の安定性つまり $F(\theta^*)$ の変化を考える。 $F(\theta^*)$ の θ^* 依存性は (106) より $f(\theta^*, \mathbf{k})$ にしか含まれていないので、この関数についてブリルアンゾーン内で表示したグラフを図 25, 26 に示す。この図とハミルトニアンから、 $f(\theta^*, \mathbf{k})$ は $\theta^* = 0, \frac{\pi}{3}, \frac{2}{3}\pi, \dots$ のときに波数空間で一次元的な発散が見られ、それ以外では $\mathbf{k} = 0$ のときのみ発散が見られる。これにより、 $\sum_{\mathbf{k}}^{\text{half}} f(\theta^*, \mathbf{k})$ は $\theta^* = 0, \frac{\pi}{3}, \frac{2}{3}\pi, \dots$ のとき大きくなり、式 (106) から $F(\theta^*)$ は小さくなるので安定化する。この自由エネルギーの θ^* 依存性を示したのが図 27 である。

式 (106) で定義される自由エネルギーの波数を連続化すると $F(\theta^*) = -\frac{1}{\beta} \ln A - \frac{N}{4\beta} \ln \frac{\pi}{(\beta J)^2} - \frac{1}{\beta} \frac{N}{2S_{\text{B.Z.}}} \int_{\text{half of B.Z.}} f(\theta^*, \mathbf{k}) d\mathbf{k} = \frac{N}{2\beta} F'(\theta^*) + \text{const.}$ のように書けるので、この式で $F'(\theta^*)$ を定義する。ここで、 $S_{\text{B.Z.}}$ はブリルアンゾーンの面積であり、 $\int_{\text{half of B.Z.}} d\mathbf{k}$ はブリルアンゾーンの半分の空間で積分することを意味する。この図 27 を得る際には $F'(\theta^*)$ に含まれる積分はすべて数値的に行った。それに対して、 $\theta^* = 0$ のときは解析的に積分ができて、 $F'(\theta^* = 0) = -\log \frac{16}{3} - \frac{1}{2} \log \pi$ となり発散はしない。これにより、スピン波近似を用いて $\theta^* = 0, \frac{\pi}{3}, \frac{2}{3}\pi, \dots$ のときに安定化するという結果が得られた。

この結果は基底状態の縮退に密接に関係している。自由エネルギーを波数分解したときの成分である $f(\theta^*, \mathbf{k})$ に発散が見られるということは、その波数モードに対しては励起エネルギーが 0 であることを意味する。スピン波近似で基底状態と

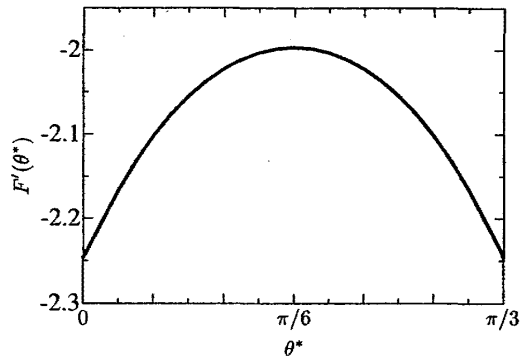


図 27 (106) で定義される自由エネルギー $F(\theta^*)$ のうち θ^* に依存する項 $F'(\theta^*)$ の θ^* 依存性。但し、 $F'(\theta^*)$ は 0 から $\pi/3$ までの周期性を持っているので、その範囲のみ図示した。

している擬スピンの方向が揃っている状態は一回転でエネルギーを変えないので、その角度 θ^* について縮退している。このため $f(\theta^*, \mathbf{k})$ は θ^* に依らず $\mathbf{k} = 0$ で発散するのである。それに対して図 25 を見ると、 $k_y = 0$ で k_x が任意の点で発散している。この理由は図 28 のような $\theta^* = 0$ からの励起エネルギー 0 のモードの存在にある。赤色のスピンは $\theta^* = 0$ から反時計回りの微小回転をしたもので、青色のスピンは $\theta^* = 0$ から時計回りに同じだけ回転させたものであるが、この操作を行っても横のボンドである α ボンドへの擬スピンの射影成分は等しく基底状態である。このことは図 28 のような α 方向には擬スピンはばらばらでよいが b 方向にはスピンの揃っているというスピン配置が励起エネルギー 0 で、これに対応するのが $k_y = 0$ で k_x が任意の点というモードであるから図 25 のような発散が見られるのである。ここでわかるように $k_y = 0$ である任意の波数のモードが $f(\theta^*, \mathbf{k})$ を発散させる理由は擬スピンの初期配置 θ^* が α ボンド方向を向いていたからである。同様に、 θ^* が β ボンド方向や γ ボンド方向を向いている場合についても説明できる。これは e_g 軌道模型におけるスタッキングの縮退に対応する。それに対して、 θ^* がボンド方向を向いていない場合はエネルギーを変えない擬スピンの微小変化はすべての擬スピンの同一方向への回転しかないので、 $f(\theta^*, \mathbf{k})$ の発散点は $\mathbf{k} = 0$ のみになる。このことから $\theta^* = 0, \frac{\pi}{3}, \frac{2\pi}{3}, \dots$ が安定化する。通常熱揺らぎというのは通常秩序を壊すものであるが、この効果は熱揺らぎを入れてはじめて起こるものであり order by fluctuation (fluctuation はこの場合では熱揺らぎ) として知られている。

ここまでの説明は自由エネルギーから行ってきたが、エントロピーという視点からも同様な考察ができる。基底状態の構造を考えると、先に述べたようにハミルトニアンが $H = -J/2 \sum_{i \in A, \eta} (\tau_i^\eta - \tau_{i+e_\eta}^\eta)^2 - 3J/16$ と変形できるため、任意の最近接の組 i, j について $\tau_i^\eta = \tau_j^\eta$ が成り立てばよい。これは擬スピンの相互作用をするボンド方向への射影が等しいことに相当する。このような状態からの揺らぎを考えることにする。例えば $\theta^* = 0$ からの揺らぎは図 29 のように射影を変えない揺らぎが、2 つの擬スピンで同じ方向に回転するか異なった方向に回転するかで 2 通り存在することが分かる。それに対して、低温で安定化されない角度である $\theta^* = \pi/6$ では図 30 のように 2 つの擬スピンが同方向に回転するしか射影を変えない揺らぎが存在しない。これはスピン波近似つまり調和近似で $\theta^* = 0$ からの揺らぎの方がその揺らぎに対して図 31 のようにエネルギーの増加が小さく、これは復元力が弱いことに相当する。このために基底状態直上の状態数を考えると擬スピンがボンドの方向を向いている方が多くなり、このような状態が熱揺らぎによって安定化することになる。つまり、熱揺らぎで安定化される状態というのは、励起を考えると射影を変えないものが多数存在するものであるということが分かる。この意味で、スピン波近似で安定化した状態というのは他の状態と比較してエントロピーで利得が生じていると考えることができる。

また、実際の軌道の形からもこの考え方をすることができ。あるサイト i から η 方向にある酸素への電子の飛び移りは σ 結合のみを考慮すると $(\tau_i^\eta + 1/2)$ に比例すると考えられる。このことから、基底状態は相互作用をするサイトから 1 つの酸素への飛び移りの大きさが同じでなければならない。さらに熱揺らぎによって安定化される状態は、相互作用をする 2 つの擬スピンの飛び移り

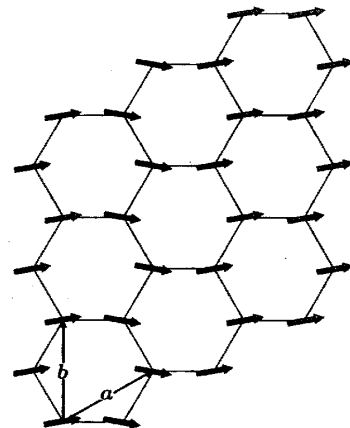


図 28 $\theta^* = 0$ からの励起エネルギー 0 の状態。

の大きさを等しく保つような軌道の揺らぎが多数存在することが必要である。このような相互作用をする 2 つの擬スピンは図 32 のように両方とも酸素を向いているか両方とも酸素を避けている状態に対応する。このような 2 つの軌道状態は等価ではないように思えるが、熱揺らぎによる安定性は変わらないことが分かる。しかし、交換相互作用が電子の仮想遷移が原因であることを踏まえると、図 32 に描いている 2 つの軌道状態が等価であるとは考えづらい。つまり、電子が酸素のサイトに飛び移ることで交換相互作用の利得が生じるのであれば、図 32 の左の軌道状態が安定化されなくてはならない。もし、ハミルトニアンが

$$H' = -J' \left(\tau_i^\eta + \frac{1}{2} \right) \left(\tau_j^\eta + \frac{1}{2} \right) \quad (108)$$

と書けていれば、図 32 の左の軌道状態が安定化されるのは自明である。それに対して、式 (38) のような軌道のハミルトニアンに簡約化される前は、交換相互作用の中の軌道の部分は式 (108) のようになっていた。この式に $\tau_i^\alpha + \tau_i^\beta + \tau_i^\gamma = 0$ を用いたことで式 (108) に存在する τ の 1 次の項は 3 つのボンド方向で相殺される。これが図 32 に描いている 2 つの軌道状態を等価にする原因である。つまり、図 32 に描いた 2 つの状態のエネルギー差は式 (108) における τ の 1 次の項によって生じているが、それは 3 つのボンドすべてを考えると 0 になる。具体的に図 32 を見ると、左の図のように 1 つのボンドに対して酸素への電子の飛び移りが最大ときのその他の 2 つのボンドへの飛び移りと、右の図のように 1 つのボンドに対して酸素への電子の飛び移りが無いときのその他の 2 つのボンドへの飛び移りを比べると後者の方が大きい。そのため、図 32 の左右の軌道状態は等価となる。

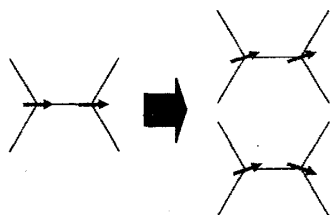


図 29 $\theta^* = 0$ の状態からの射影を等しくする揺らぎ。この場合は 2 種類存在する。

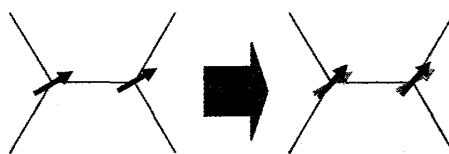


図 30 $\theta^* = \pi/6$ の状態からの射影を等しくする揺らぎ。この場合は 1 種類しか存在しない。

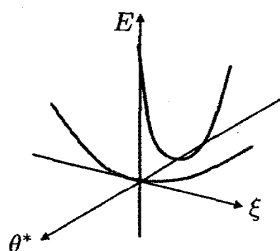


図 31 θ^* は軌道の初期配置、 ξ はそれからの揺らぎを表す。また図中の赤線は図 29、青線は図 30 に対応する。この図から復元力が小さい図 29 の状態のほうが基底状態直上の状態密度が大きい。

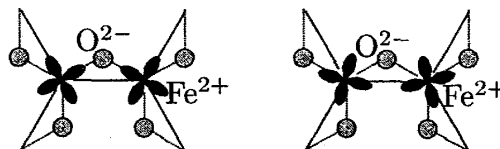


図 32 軌道が揺らぐことで酸素への飛び移りの大きさを変えないもの多数存在する軌道配置。具体的にはこの図の 2 つの軌道を同じ方向に回転または逆方向への回転で酸素への飛び移りの大きさを変えない点において等価。

4.3 マルチカノニカルモンテカルロ法を用いた古典模型の解析

前節のスピン波近似の議論は、自由エネルギーを直接計算でき熱揺らぎに対する安定性の原因を考察するには十分である。しかしながら、4.1 節の議論から、ハミルトニアン式 (38) の擬スピンを古典的に扱った模型には、多くの縮退が存在するため、スピン波近似を行う上で設けた擬スピンの一様とする仮定が妥当であるかは自明ではない。そのため本節ではモンテカルロ法を用いて熱揺らぎの効果を統計誤差を除いて厳密に扱うことにする。まずは計算で用いた条件から説明する。

蜂の巣格子上で定義されるハミルトニアン

$$H = -J \sum_{i \in A, \eta} \tau_i^\eta \tau_{i+e_\eta}^\eta \quad (109)$$

をマルチカノニカルモンテカルロ法 (CFP 法) により有限温度の解析を行った。マルチカノニカルモンテカルロ法の中で CFP 法を用いたのは、この方法はエネルギーを離散化する必要がなく、擬スピンを連続スピンとして扱う本計算に適しているからである。モンテカルロステップ (MCS) は、ヒストグラムを平らにする過程で、 1×10^7 MCS 行い、物理量を求める過程では 2×10^8 MCS の計算を行い、それを 20 回行うことで統計平均を求めた。計算で用いたクラスターは図 17(左) で、これは 3×3 の 18 サイトの図であるが、実際計算を行ったのは、 6×6 から 24×24 のクラスターであり、これに周期境界条件を課した。比熱及び相関関数は次式で与えられる。但し、 N はサイト数、 E はエネルギー、 \mathbf{r}_i はサイト i の位置ベクトル、 $\langle \dots \rangle_\beta$ は逆温度 β での熱平均を表す。

$$C = \frac{1}{k_B T^2} \left(\langle E^2 \rangle_\beta - \langle E \rangle_\beta^2 \right) \quad (110)$$

$$S(\mathbf{k}) = \frac{4}{N^2} \sum_{r=x,z} \sum_{ij} \langle T_i^r T_j^r \rangle_\beta e^{i\mathbf{k} \cdot (\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j)} \quad (111)$$

ここで波数 \mathbf{k} は、クラスターで取り得る値を計算した。また、Nagano によって通常のモンテカルロ法を用いて計算した Edwards-Anderson parameter q_{EA} をマルチカノニカルモンテカルロ法によって計算すると図 33 のようになる。Edwards-Anderson parameter は

$$q_{EA} = \frac{1}{N} \sum_i \left(\langle T_i^x \rangle^2 + \langle T_i^z \rangle^2 \right) \quad (112)$$

で定義される。この図のから、モンテカルロステップ数が大きければ、 q_{EA} が小さくなることがわかる。つまり、マルチカノニカルモンテカルロ法を用いることで、準安定状態にとらわれない適切

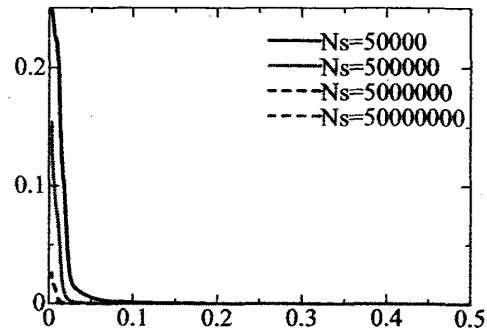


図 33 Edwards-Anderson parameter の温度変化。 q_{EA} の最大値は $1/4$ である。 N_s はモンテカルロステップを表す。

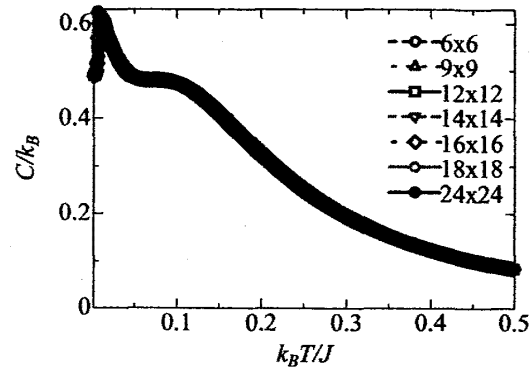


図 34 サイトあたりの比熱の温度変化。

なサンプリングが行われている。以下の計算では、図 33 であげた最大のモンテカルロステップ数 ($N_s=5 \times 10^7$) よりも十分大きな値で行っている。

4.3.1 エネルギー、比熱、相関関数の温度変化

図には挙げないが、エネルギーはほとんどサイズに依らない温度変化をしており、基底エネルギーは $-\frac{3}{16}J$ となった。この結果は式 (89) の議論と矛盾しない。これに対して図 34 の比熱は、 $k_B T/J \sim 0.1$ より高温ではサイズに依らないが、図 36 を見て分かるとおり $k_B T/J \sim 0.01$ でサイズに依存するピークが見られる。このピークはサイズの増加に伴い低温に移動し鋭くなっている。このことから、 $k_B T/J \sim 0.01$ において系に何らかの定性的変化が生じている可能性がある。また、この比熱がピークを

とる温度をサイズ無限大に外挿したのが図 37 である。この結果から、サイズ無限大でも有限の温度で比熱に異常が生じることが予想される。この比熱のピークに対応する温度は、この模型に対して平均場近似を用いたときの転移温度 $T_c^{mf} = 0.375$ と比較してかなり低温である。これは、基底状態に存在する強いフラストレーションの結果と考えられる。

この比熱の異常がどのようなスピン構造の変化に対応しているかを調べるために式 (111) で定義される相関関数の温度変化を調べたのが図 38 である。サイズの増加に伴って急激にその大きさが減少することが分かる。但し、式 (111) から分かるように相関関数の最大値は 1 としてある。また、比熱の $k_B T/J \sim 0.01$ の異常に伴って相関関数に変化が見られることもない。

これは、クラスターサイズのほぼ等しい 5×7 と 6×6 の比熱の温度変化からも見ることができ、

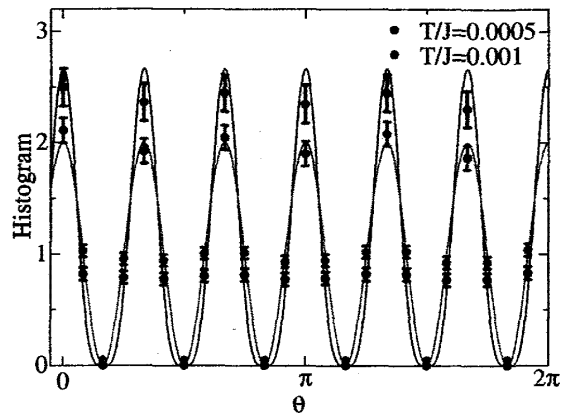


図 35 擬スピンの向く角度 θ の分布。縦軸は平均値が 1 になるように規格化してある。

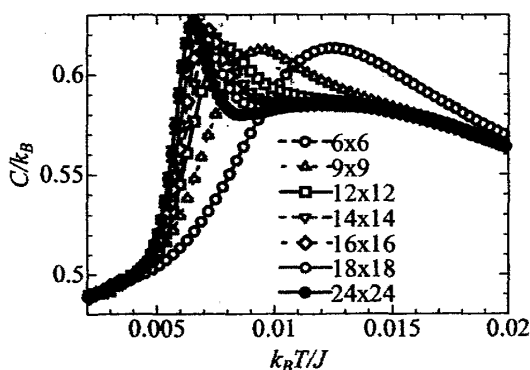


図 36 低温における比熱のサイズ依存性。

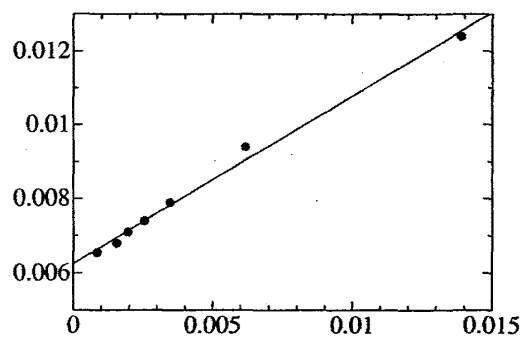
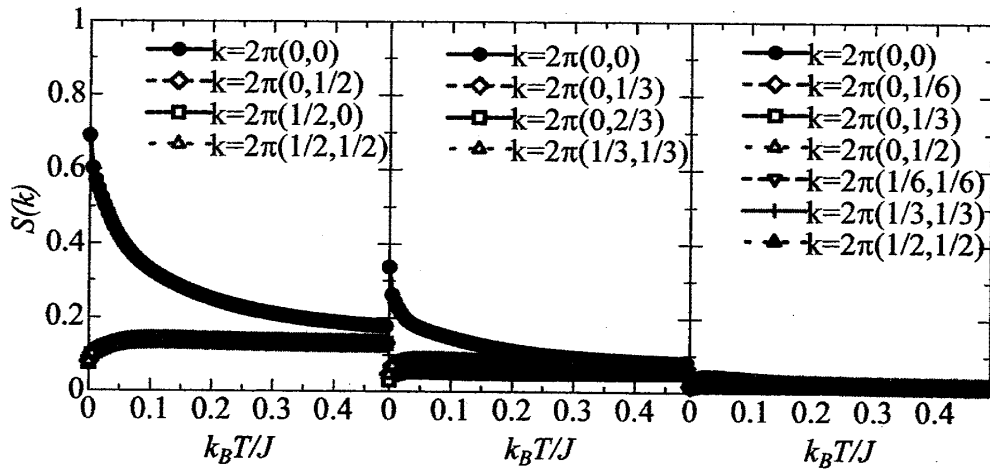


図 37 比熱が最大となる温度のサイズ外挿。横軸がサイト数の逆数、縦軸が比熱が最大となるときの温度を表す。 $N \rightarrow \infty$ での比熱が最大となるときの温度の値は $k_B T/J = 6.358 \times 10^{-3}$ である。


 図 38 相関関数の温度変化 (左からクラスターが $2 \times 2, 3 \times 3, 6 \times 6$)。

その 2 つの曲線はほぼ完全に一致している。ある波数 k で記述させる長距離秩序は周期境界条件を課している本計算においてクラスターの形に敏感であると考えられる。それは、周期境界条件を課していることで取りうる波数が離散化することによる。それにもかかわらず、比熱のピーク構造が極めて一致するという事は、この比熱のピークがある波数 k で記述させる長距離秩序に由来するものではないということの傍証になる。このことから、比熱の $k_B T/J \sim 0.01$ に対応するスピン構造の変化が式 (111) で記述されるものではないと見ることができず、別のパラメータが必要であると考えられる。

そのようなパラメータを探すため、低温での擬スピンの向く角度の分布を計算したのが図 35 である。この計算は 12×12 のクラスターで行い、 $T/J = 0.0005, 0.001$ のときを描いた。その結果、低温になるにしたがって擬スピンの角度が $\theta = 0, \frac{\pi}{3}, \frac{2\pi}{3}, \dots$ を向く割合が大きくなっていくことがわかる。つまり、低温ではこのような角度を擬スピンの向くときが安定化されるため、それを記述してかつハミルトニアン対称性の破れを表すパラメータが必要である。

4.3.2 秩序変数

前述のことを踏まえた秩序変数として

$$q = \frac{1}{N} \sum_i \cos 3\theta_i \quad (113)$$

を考える。この変数は図 35 で示されるような低温で安定化される擬スピンの角度 $\theta = 0, \frac{\pi}{3}, \frac{2\pi}{3}, \dots$ のときに $q = \pm 1$ となり、それ以外のときに $|q| < 1$ となる。また、ハミルトニアンは

$$H = -J \sum_{i \in A, \eta} \tau_i^\eta \tau_{i+e_\eta}^\eta \quad (114)$$

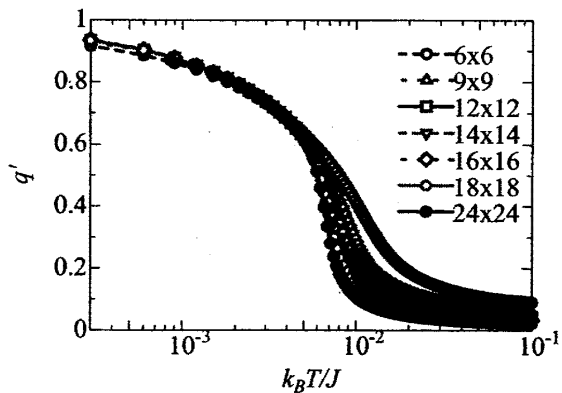


図 39 秩序変数の温度変化。

であるから、擬スピンの反転 ($\tau_i \rightarrow -\tau_i$ つまり $\theta_i \rightarrow \theta_i + \pi$) によりハミルトニアンは符号を変えないが、 $q \rightarrow -q$ と変化する。これより、

$$\langle q \rangle_\beta = \frac{1}{Z} \int d\{\theta_i\} q e^{-\beta H(\{\theta_i\})} = \frac{1}{Z} \int d\{\theta_i\} (-q) e^{-\beta H(\{\theta_i\})} = -\langle q \rangle_\beta \quad (115)$$

となり、有限系では $\langle q \rangle = 0$ という秩序変数の条件を満たす。このため、 $q' \equiv \sqrt{\langle q^2 \rangle_\beta}$ の温度変化を計算したのが図 39 である。比熱のピークがある $k_B T/J \sim 0.01$ より高温でほぼ 0 で、低温で大きな値を取ることがわかる。この低温での q' の値はサイズの増加で減少せず、サイズ効果ではないと考えよい。また、サイズの増加に伴い、温度低下に対する q' の増加率が大きくなっていることから、 q がこの模型に対する有意な秩序変数であることが示唆される。サイズ無限大において $T \rightarrow +0$ で期待される $q \rightarrow \pm 1$ というスピン状態については 4.3.4 節で詳しく述べる。次に、秩序変数の相関がどのくらいの距離まで及んでいるかを調べるために $q_i \equiv \cos 3\theta_i$ として、次式で示すような物理量を計算した。

$$G^{N.N} = \frac{2}{3N} \sum_{(i,j)}^{N.N} \langle q_i q_j \rangle_\beta, \quad G^{2nd N.N} = \frac{1}{3N} \sum_{(i,j)}^{2nd N.N} \langle q_i q_j \rangle_\beta, \quad G^{3rd N.N} = \frac{2}{3N} \sum_{(i,j)}^{3rd N.N} \langle q_i q_j \rangle_\beta \quad (116)$$

N.N, 2nd N.N, 3rd N.N はそれぞれ最近接、次近接、3 次近接を表し、それらの温度変化を示したのが図 40 である。右の図はその温度変化を示した。但し、 9×9 のクラスターで計算を行った。 q^2 は q_i に対するすべての距離の相関が含まれていることから同時に示してある。この図から、 $k_B T/J \sim 0.1$ で最近接の相関が増加していることが分かる。図 34 を見ると比熱は温度の低下に伴って $k_B T/J \sim 0.1$ においてサイズに依らない増加が見られるが、この比熱の変化が q_i の最近接相関の発達に関係すると考えられる。

4.3.3 有限サイズスケーリング

図 36 の比熱のピークが相転移を表すと考えて、その転移点を求める。そのために転移点で交わる代表的な関数である Binder cumulant を計算する。Binder cumulant は次式で定義される。

$$g_4 = \frac{3}{2} - \frac{1}{2} \frac{\langle q^4 \rangle_\beta}{\langle q^2 \rangle_\beta^2} \quad (117)$$

このように Binder cumulant は 4 次のモーメントと 2 次のモーメントの 2 乗の比で書ける。特に相転移があるとき、秩序変数 q^2 の揺らぎは有限系でも $T \rightarrow 0$ において 0 となるから、 $\langle q^4 \rangle - \langle q^2 \rangle^2 = 0$ より Binder

cumulant は $T \rightarrow 0$ で $g_4 \rightarrow 1$ となる。この量の温度変化を調べたのが図 41 である。この図から Binder cumulant は転移点で交差するため、転移温度 T_c が $0.0061J$ 近傍であることがわかる。e.g 軌道模型を含め他の模型は転移温度が J のオーダーに対して、この模型の転移温度は平均場にお

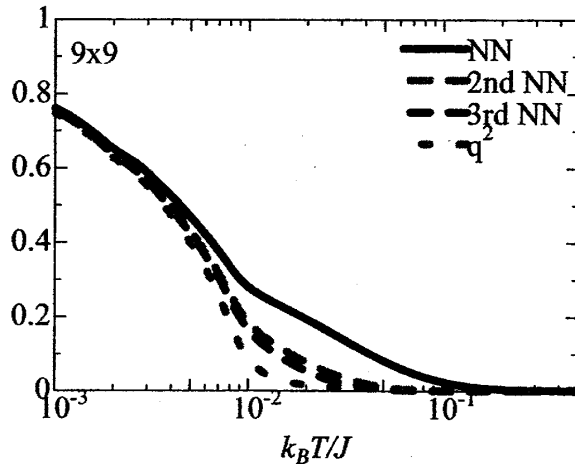


図 40 $G^{N.N}$, $G^{2nd N.N}$, $G^{3rd N.N}$, $\langle q^2 \rangle$ の温度変化。

る転移温度 $T_c^{m.f.} = 0.375$ に対してかなり低い。このことから研究対象としている模型の異常性が伺える。

転移温度をより詳しく調べるために以下で定義される相関長も計算した。

$$\xi = -\frac{1}{G(0)} \left(\frac{dG(\mathbf{k})}{d|\mathbf{k}|^2} \right) \Big|_{|\mathbf{k}|=0} \quad (118)$$

ここで、 $G(\mathbf{k})$ は

$$G(\mathbf{k}) = \frac{1}{N^2} \sum_{ij} \langle q_i q_j \rangle e^{i\mathbf{k} \cdot (\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j)} \quad (119)$$

で表せる秩序変数 q に対する相関関数であり、系に並進対称性があれば $G(\mathbf{k})$ は $|\mathbf{k}|^2$ の関数となる。また、 $L \times L$ の有限サイズクラスターにおける相関長を ξ_L と定義すると、 ξ_L/L は転移点において Binder cumulant と同様に異なるサイズ L で交差することが知られている。それは、転移点近傍では系を特徴付ける唯一の長さは無限系における相関長 ξ_∞ であり、物理量の温度依存性はこの ξ_∞ を通してのみ依存する、また有限サイズ L の系は ξ_∞/L によって特徴付けられるという有限サイズスケリング仮説から導くことができる。これを式で表すと、有限サイズ L における相関長を ξ_L として、 $\xi_L/L = f(\xi_\infty/L)$ となる。ここで $f(x)$ は解析関数であるとする。次に臨界指数 ν を、相関長の T_c 近傍での発散性すなわち $\xi_\infty \propto |T - T_c|^{-\nu}$ で定義すると、ある適当な関数 $\tilde{X}(t)$ を用いて

$$\xi_L/L = f(t^{-\nu}/L) = \tilde{X}(tL^{1/\nu}), \quad t = \frac{T - T_c}{T_c} \quad (120)$$

と書くことができる。この式から、 $t = 0$ すなわち $T = T_c$ では ξ_L/L はサイズ L に依らない値をとることがわかる。

また、有限サイズ L での相関長は式 (118) を離散化することで以下のよう表すことができる [19]。

$$\xi_L = \frac{1}{2 \sin[k_{\min}/2]} \left(\frac{G(0)}{G(k_{\min})} - 1 \right) \quad (121)$$

ここで、 k_{\min} は計算するクラスターでとり得る最小の波数でここでは $k_{\min} = (2\pi/L, 0)$ と取った。式 (118) で定義される相関長の温度変化を計算したのが図 42 である。 $T = T_c$ で ξ_L/L がほぼ一点で交差していることがわかる。

この交点から T_c を見積もると、

$k_B T_c/J = (6.07 \pm 0.07) \times 10^{-3}$ となる。次に、臨界指数 ν を決定する。式 (120) から横軸 $tL^{1/\nu}$ 、縦軸 ξ_L/L でプロットしたとき、 L に依らない関数になることを用いて ν を決定する。図 43 は $T_c = 0.00607$ 、 $\nu = 0.72$ と取ったときの図である。これらの結果から、誤差を含めて $k_B T_c/J = (6.07 \pm 0.07) \times 10^{-3}$ 、 $\nu = 0.72 \pm 0.04$ となる。次元は違うがこの模型と最も近い e_g 軌道模型の臨界指数 ν は $0.69-0.81$ と見積もられており [20]、研究対象としている模型の臨界指数と近いことがわかる。それに対して、2次元のスピン系は Ising 模型のみが有限温度で相転移をし、そ

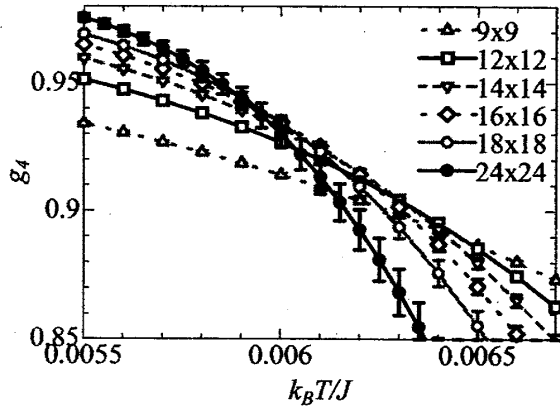


図 41 Binder cumulant g_4 の温度変化。

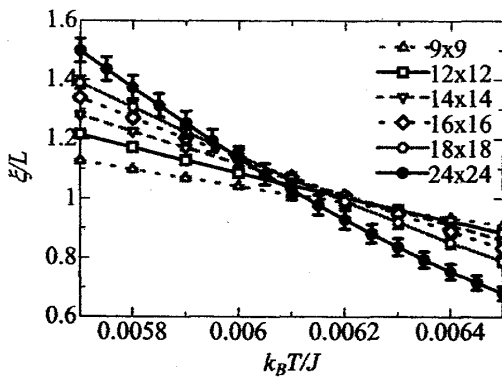
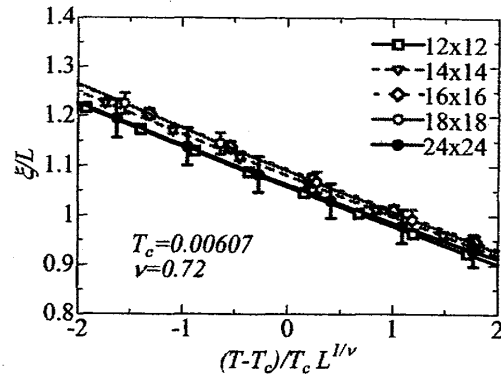


図 42 相関長の温度変化。

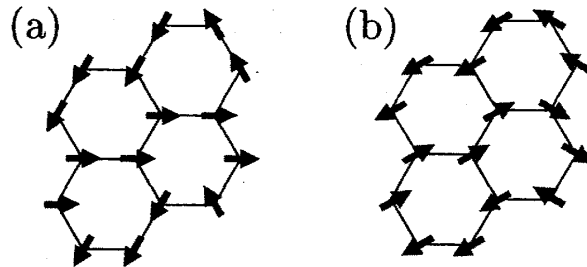

 図 43 $T_c = 0.00607$, $\nu = 0.72$ としたときのスケールリングプロット。

の臨界指数 ν は 1 である。また、この模型と近いスピンの模型は 2 次元 XY 模型であるが、これは通常の長距離秩序がないことが示されているが、トポロジカルな転移である Kosterlitz-Thouless 転移が起こる。

4.3.4 モンテカルロ法から示唆される低温における軌道状態

本節では、この模型に対して導入した式 (113) で定義される秩序変数について詳しく説明し、それが示す低温で安定化させる状態について議論する。4.1 節から、古典模型の基底状態には、可算個の擬スピンのボンド方向を向いた状態 (母状態) と、その状態から擬スピンの連続的な回転で作られる状態が存在することを述べた。モンテカルロ法の結果によれば、この基底状態の中で秩序変数 q が ± 1 となる状態が T_c より低温で実現することになる。 $q = +1$ となる状態はすべての擬スピンの $\theta_i = 0, \frac{2}{3}\pi, \frac{4}{3}\pi$ のいずれかをとる場合である。これは擬スピンのボンド方向を向いている状態であることを表しており、4.1 節でいう母状態に他ならない。また、 $q = +1$ の状態のすべての擬スピンを反転した状態が $q = -1$ の状態であるから、 $q = -1$ は母状態の擬スピンをすべて反転した状態である。つまり、 T_c より低温では少なくとも基底状態に存在する連続的な縮退は熱揺らぎによる order by fluctuation により解け、母状態とそのすべての擬スピンを反転した状態、すなわち擬スピンのボンド方向を向いた状態が実現する。このような熱揺らぎで安定化する $q = 1$ の状態と不安定になる $q = 0$ の状態を図 44 に示す。

$q = \pm 1$ の状態は無限系においては可算無限個存在するが、その中でも熱揺らぎによって安定化する状態と不安定になる状態が存在する可能性は残されている。このことは秩序変数 q からは判断できない。しかし、式 (111) で表させる相関関数のモンテカルロ法による結果からある波数 k で記述される長距離秩序は存在しないと考えられる。例えば、 $q = \pm 1$


 図 44 (a): $q = 1$ である T_c 以下で安定化される状態の例。(b): $q = 0$ である T_c 以下で不安定になる状態の例。

の状態の中で $k = 0$ のような状態が選択的に安定化されることはない。しかし、擬スピンのような

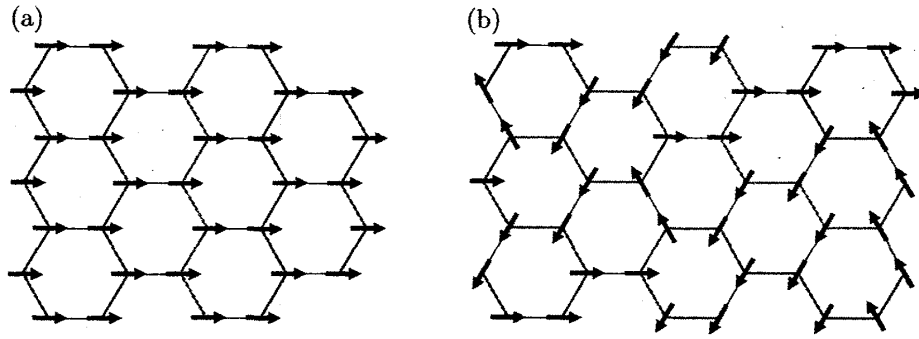


図 45 (a): スピン波近似で仮定する擬スピンのようにボンド方向を向く状態。異なった色のついたボンド上の擬スピンに対してエネルギーを変えない独立した回転が可能である。(b): 一般の $q = 1$ の状態でもこの図で示した異なった色のついたボンド上の擬スピンに対してエネルギーを変えない独立した回転が可能なので、スピン波近似と同様な熱揺らぎに対する安定性の議論ができる。

方向を向いた状態の中に $q = \pm 1$ の状態は存在するので、そのような $q = \pm 1$ の状態すなわち擬スピンのボンド方向を向いている状態が安定化するというスピン波近似の結果は、モンテカルロ法の結果と矛盾しない。逆に、 $q = \pm 1$ となる状態が可算無限個存在することが、 T_c 以下の式 (111) で表させる特定の波数における相関関数が大きくなることに対応していると考えることができる。ところで、スピン波近似によれば、擬スピンのボンド方向を向いている状態が安定化される理由は基底状態直上の状態密度が大きいからだということを 4.2 節で述べた。それは図 45(a) のように異なった色の付いた線で結んだ擬スピン同士はエネルギーを変えない独立した回転が可能であることに由来する。同様の議論が一般の $q = 1$ の状態でも可能でそれを示したのが図 45(b) である。このように一般の $q = 1$ の状態に対してもエネルギーを変えない独立した回転が存在することで、擬スピンのボンド方向を向いているときに安定化すると考えられる。このことから、一般の $q = \pm 1$ の状態に対してもスピン波近似のよって得られた熱揺らぎに対する安定性の議論が可能である。

次節では、この $q = \pm 1$ となる状態が可算無限個あると述べたが具体的に基底状態の縮退度を計算する。

4.4 絶対零度近傍での縮退度

前節のモンテカルロ法により秩序変数 q が ± 1 となる状態が安定化するという結果が得られた。この状態はしながら、未だに多くの縮退が存在することが予想される。この縮退度を定量的に調べるために、擬スピンを T_c 以下で取りうる角度のみに限定する。また、これ以降の議論は $q = \pm 1$ となる絶対零度近傍の軌道状態のみを考えるが、仮定として熱揺らぎに対する安定性はすべての $q = \pm 1$ の状態において等価であるとする。しかし、この仮定が正しいことは自明ではない。これについては、この節の

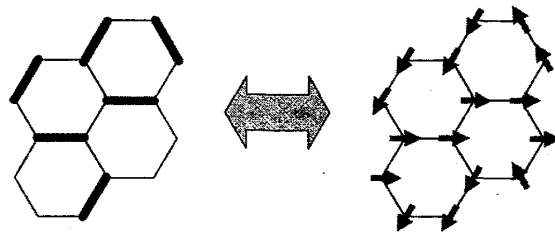


図 46 左:青色のボンドが式 (122) の相互作用の利得を最大にしているボンド。あるサイトに着目したときこの青いボンドは 3 つのボンドのうち 1 つ必ず存在する。そのため青いボンドは隣り合わない。右:左の状態に対応する転移点以下で実現される状態の 1 つ。

て等価であるとする。しかし、この仮定が正しいことは自明ではない。これについては、この節の

最後に述べる。

これまで考えてきたように、古典系のハミルトニアン

$$H = -J \sum_{i \in A, \eta} \tau_i^\eta \tau_{i+\mathbf{e}_\eta}^\eta \quad (122)$$

において、転移点以下ではハミルトニアンの対称性が破れて、すべてのサイト i で $\cos 3\theta_i = +1$ か、すべての i で $\cos 3\theta_i = -1$ となる。転移転移以下で安定化する状態の最大の特徴として、基底状態においてあるサイトに着目したときそのサイトから出る 3 つのボンドのうち 1 つだけ相互作用の利得を最大にすることが挙げられる。このことは、例えばサイト i において $\theta_i = 0$ のときは横を向くボンドである α ボンドのみで相互作用の利得を最大にできるに由来する。このような条件で蜂の巣格子を埋め尽くした 1 つの例を図 46 に示した。また、逆にもとのハミルトニアン式 (122) の転移点以下で安定化される $q = 1$ の状態は、図 46 の右の図のようなもので、それは図 46 の左の図のような前述の条件で利得のあるボンドを蜂の巣格子に置いていく問題に帰着できることが分かる。それは炭素原子からなる蜂の巣格子において二重結合がどこかという問題と等価である。

このような低温で安定化する状態の数すなわちエントロピーは、三角格子上で定義された反強磁性イジングモデルの基底状態のエントロピーと等しいことが証明できる。それは、図 47 のように反強磁性イジングモデルの基底状態の中の 1 つの状態と、 T_c 以下で安定化する状態の中の 1 つは 1 対 1 の対応関係があるからである [21, 22]。また、三角格子反強磁性イジングモデルの基底状態のエントロピーは解析的に得られており [23], $S_{\text{trig}}(0) = 0.3383 N k_B$ である。これより、蜂の巣格子は単位格子に 2 個の格子点が存在することを踏まえて、低温で安定化される状態のエントロピーは $S_0 / N k_B = 0.3383 / 2 = 0.1692$ となる。

ここで、この節の初めに述べた仮定について議論する。それは、式

(122) で定義させるもとの古典系のハミルトニアンでは、転移点以下で熱揺らぎによって擬スピンの連続的な縮退が解けて $q = \pm 1$ の状態が安定化されるが、巨視的な数存在するその $q = \pm 1$ の状態はすべて同じ重みで実現するかどうかである。しかし、 $q = \pm 1$ のどの状態が他の状態より熱揺らぎによって安定化されるかは、まだわかっていない。ここで言えることは、 $\exp[S_0/k_B]$ で表させる状態数は、転移点以下で安定化される状態数の最大値を与えるということである。この理由は、もし熱揺らぎが $q = \pm 1$ の状態をすべて同じ重みで安定化させるならば、その状態数はエントロピーとして S_0 で与えられるが、熱揺らぎが $q = \pm 1$ の状態の中の一部のみを安定化させる場合、その状態数は $\exp[S_0/k_B]$ で与えられるものよりも小さくなるからである。

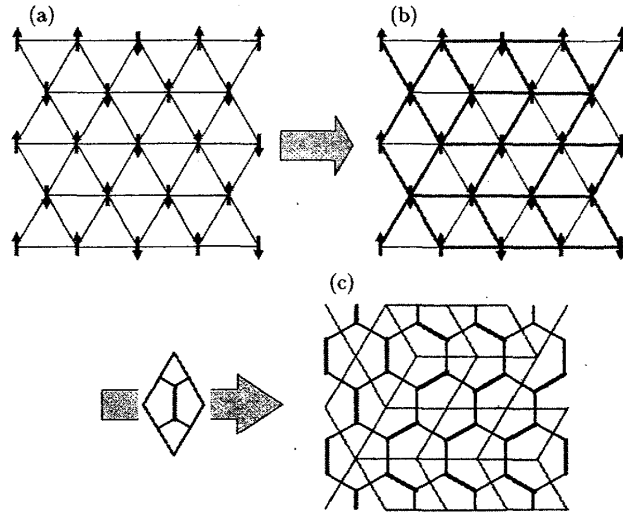


図 47 T_c 以下で安定化する状態のエントロピーが、三角格子上の反強磁性イジングモデルの基底状態のエントロピーと等しいことの説明。(a): 反強磁性イジングモデルの基底状態の 1 つ。(b): 最近接でスピンの異なるもの同士を結ぶとひし形を埋め尽くす状態となる。(c): 1 つのひし形に左下の図を対応させると T_c 以下で安定化する状態の 1 つとなる。

5 量子模型における計算結果

古典系の計算では、ある温度以下では熱揺らぎによって擬スピンが $\cos 3\theta_i = \pm 1$ となる角度が実現する。これは擬スピンがボンド方向を向くときに固定させることを意味する。これに対して、量子揺らぎはどのような状態を実現させるのかは自明ではない。 e_g 軌道模型の場合は、古典系では長距離秩序が解析的に示されているが [2]、量子系でも同様な長距離秩序が存在することが、Holstein-Primakoff 変換を用いてスピン波間の相互作用を Hartree-Fock 近似をすることで示されている [16]。それに対して、今扱っている模型において量子揺らぎがどのような役割を果たすかを調べるために、Holstein-Primakoff 変換を用いたスピン波近似による解析と Lanczos 法を用いた厳密対角化により解析を行った。

5.1 Holstein-Primakoff 変換によるスピン波近似

この節では、まず古典系と同様にスピン波近似を行う。そのために、擬スピンが一様にある方向を向いた状態を仮定して Holstein-Primakoff 変換を行う。これにより、どの方向に擬スピンが向いたときに量子揺らぎによって安定化するかを議論する。

5.1.1 Holstein-Primakoff 変換

研究対象としている模型の古典近似の範囲でスピン波近似を行った結果、はじめに仮定する初期状態によって自由エネルギーが異なるという結果を得た。これは基底状態近傍の状態密度とつまりエントロピーの初期状態依存性が現れた結果であり、熱揺らぎによるものである。それに対して、量子効果を取り入れた場合は絶対零度において零点振動によりスピン波近似の範囲内で古典模型よりもエネルギーが低くなるという結果が得られた。この零点振動を量子揺らぎの効果と捉えれば古典系における熱揺らぎと同様な初期状態に依存した変化が期待できる。これを踏まえて以下では零点振動の初期状態依存性を調べることにする。

Holstein-Primakoff 変換は量子化軸の周りの揺らぎを取り入れるものである。そのため、揺らぎを取り入れる前の状態の依存性を調べるためには量子化軸の回転が必要である。ここで T^x の固有ベクトル $|\uparrow\rangle, |\downarrow\rangle$ を考えて、これを T^y 軸周りに θ^* 回転させるとそれぞれは $e^{-iT^y\theta^*}|\uparrow\rangle, e^{-iT^y\theta^*}|\downarrow\rangle$ と変わる。この 2 つの状態に対して対角化させた演算子は $\bar{T}^x = e^{-iT^y\theta^*}T^xe^{iT^y\theta^*}$ であるから、このようにして定義された \bar{T}^x, \bar{T}^z に対して Holstein-Primakoff 変換を施せばよい。つまり、量子化軸の θ^* 回転とは \bar{T}^x を対角化された演算子として

$$T^x = e^{iT^y\theta^*}\bar{T}^xe^{-iT^y\theta^*} = \bar{T}^x \cos \theta^* + \bar{T}^z \sin \theta^* \quad (123)$$

$$T^z = e^{iT^y\theta^*}\bar{T}^ze^{-iT^y\theta^*} = -\bar{T}^x \sin \theta^* + \bar{T}^z \cos \theta^* \quad (124)$$

と書くことに相当する。また、 $U_{ij}(\phi) = \exp[-i(T_i^y + T_j^y)\phi]$ を用いれば

$$\begin{aligned} \tau_i^\eta \tau_j^\eta &= U_{ij}(\phi_\eta) \tau_i^\alpha \tau_j^\alpha U_{ij}^{-1}(\phi_\eta) = U_{ij}(\phi_\eta) T_i^x T_j^x U_{ij}^{-1}(\phi_\eta) \\ &= [\bar{T}_i^x \cos(\theta^* - \phi_\eta) + \bar{T}_i^z \sin(\theta^* - \phi_\eta)] [\bar{T}_j^x \cos(\theta^* - \phi_\eta) + \bar{T}_j^z \sin(\theta^* - \phi_\eta)] \end{aligned} \quad (125)$$

と書ける。ここで、 $\phi_\alpha = 0$, $\phi_\beta = \frac{2}{3}\pi$, $\phi_\gamma = \frac{4}{3}\pi$ である。これを踏まえれば式 (43) で与えられる

ハミルトニアンは

$$H = -J \sum_{i \in A, \eta} \left[\bar{T}_i^x \bar{T}_{i+e_\eta}^x \cos^2(\theta^* - \phi_\eta) + \left(\bar{T}_i^x \bar{T}_{i+e_\eta}^z + \bar{T}_i^z \bar{T}_{i+e_\eta}^x \right) \cos(\theta^* - \phi_\eta) \sin(\theta^* - \phi_\eta) + \bar{T}_i^z \bar{T}_{i+e_\eta}^z \sin^2(\theta^* - \phi_\eta) \right] \quad (126)$$

のように変形できる。この式に \bar{T}^x の周りの揺らぎを取り入れた Holstein-Primakoff 変換は

$$\bar{T}_i^x = S - a_i^\dagger a_i \quad (127)$$

$$\bar{T}_i^z = \frac{1}{2} \left(\sqrt{2S} \sqrt{1 - \frac{a_i^\dagger a_i}{2S}} a_i + \sqrt{2S} a_i^\dagger \sqrt{1 - \frac{a_i^\dagger a_i}{2S}} \right) \quad (128)$$

$$\bar{T}_j^x = S - b_j^\dagger b_j \quad (129)$$

$$\bar{T}_j^z = \frac{1}{2} \left(\sqrt{2S} \sqrt{1 - \frac{b_j^\dagger b_j}{2S}} b_j + \sqrt{2S} b_j^\dagger \sqrt{1 - \frac{b_j^\dagger b_j}{2S}} \right) \quad (130)$$

で与えられる。これを式 (126) に代入し、演算子 a, b の 2 次までとって Fourier 変換 $a_i = \sqrt{2/N} \sum_{\mathbf{k}} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_i} a_{\mathbf{k}}$ を行えば

$$H_{\text{SW}} = -\frac{3}{4} S^2 J N + \frac{3}{2} S J \sum_{\mathbf{k}} \left[a_{\mathbf{k}}^\dagger a_{\mathbf{k}} + b_{\mathbf{k}}^\dagger b_{\mathbf{k}} - \frac{1}{2} \bar{\gamma}_{\mathbf{k}} a_{\mathbf{k}} b_{-\mathbf{k}} - \frac{1}{2} \bar{\gamma}_{\mathbf{k}} a_{\mathbf{k}} b_{\mathbf{k}}^\dagger - \frac{1}{2} \bar{\gamma}_{-\mathbf{k}} a_{\mathbf{k}}^\dagger b_{\mathbf{k}} - \frac{1}{2} \bar{\gamma}_{-\mathbf{k}} a_{\mathbf{k}}^\dagger b_{-\mathbf{k}}^\dagger \right] \quad (131)$$

となる。ここで $\bar{\gamma}_{\mathbf{k}} = \frac{2}{3} \sum_{\eta} \sin^2(\theta^* - \phi_\eta) e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{e}_\eta}$ と書いた。

次に、Bogoliubov 変換を以下のように定義する。

$$\alpha_{\mathbf{k}}^\eta = \frac{1}{\sqrt{2}} \cosh \theta_{\mathbf{k}}^\eta (a_{\mathbf{k}} + \eta \tilde{b}_{\mathbf{k}}) + \frac{1}{\sqrt{2}} \sinh \theta_{\mathbf{k}}^\eta (a_{-\mathbf{k}}^\dagger + \eta \tilde{b}_{-\mathbf{k}}^\dagger) \quad (132)$$

$$\alpha_{-\mathbf{k}}^{\eta\dagger} = \frac{1}{\sqrt{2}} \sinh \theta_{\mathbf{k}}^\eta (a_{\mathbf{k}} + \eta \tilde{b}_{\mathbf{k}}) + \frac{1}{\sqrt{2}} \cosh \theta_{\mathbf{k}}^\eta (a_{-\mathbf{k}}^\dagger + \eta \tilde{b}_{-\mathbf{k}}^\dagger) \quad (133)$$

このとき、 $\alpha_{\mathbf{k}}^\eta$ は交換関係 $[\alpha_{\mathbf{k}}^\eta, \alpha_{\mathbf{k}'}^{\eta'\dagger}] = \delta_{\mathbf{k}\mathbf{k}'} \delta_{\eta\eta'}$, $[\alpha_{\mathbf{k}}^\eta, \alpha_{\mathbf{k}'}^\eta] = 0$ を満たすから Bose 演算子である。

また、 $b_{\mathbf{k}} = -\tilde{b}_{\mathbf{k}} e^{i\phi_{\mathbf{k}}}$ ($\phi_{\mathbf{k}}$ は $\bar{\gamma}_{\mathbf{k}}$ の偏角) である。この変換によってハミルトニアンは

$$H_{\text{SW}} = \sum_{\mathbf{k}} \left[\varepsilon_{\mathbf{k}}^{(+)} \alpha_{\mathbf{k}}^{(+)\dagger} \alpha_{\mathbf{k}}^{(+)} + \varepsilon_{\mathbf{k}}^{(-)} \alpha_{\mathbf{k}}^{(-)\dagger} \alpha_{\mathbf{k}}^{(-)} \right] - \frac{3}{4} S^2 J N + \frac{3}{4} S J \sum_{\mathbf{k}} (\omega_{\mathbf{k}}^{(+)} + \omega_{\mathbf{k}}^{(-)} - 2) \quad (134)$$

と書ける。但し、 $\theta_{\mathbf{k}}^\eta$ は

$$\tanh 2\theta_{\mathbf{k}}^\eta = \frac{\eta |\bar{\gamma}_{\mathbf{k}}|}{2 + \eta |\bar{\gamma}_{\mathbf{k}}|} \quad (135)$$

を満足する。ここで、第 2 項は古典系での基底エネルギーだから、第 3 項は量子効果 (零点振動) による基底エネルギーの低下を表す。また、Holstein-Primakoff boson の励起スペクトルは

$$\varepsilon_{\mathbf{k}}^\eta = \frac{3}{2} S J \omega_{\mathbf{k}}^\eta = \frac{3}{2} S J \sqrt{1 + \eta |\bar{\gamma}_{\mathbf{k}}|} \quad (136)$$

となる。式 (134) の第 3 項である零点振動のエネルギー低下を、波数の和を積分に直すことで実行すると、その θ^* 依存性を調べるができる。これを示したのが図 48 である。

この結果を見ると、零点振動に起因した量子効果により $\theta^* = 0, \frac{\pi}{3}\pi, \frac{2}{3}\pi, \dots$ のときに安定化されることがわかる。この結果は古典系における熱揺らぎの効果と同様な作用であり、スピン波近似の範囲内では、量子揺らぎと熱揺らぎが同様な状態を安定化させることがわかる。

5.1.2 スピンの縮みの計算

Bogoliubov 変換すなわち式 (132) の

逆変換は

$$a_k = \frac{1}{\sqrt{2}} \left(\alpha_k^{(+)} \cosh \theta_k^{(+)} - \alpha_{-k}^{(+)\dagger} \sinh \theta_k^{(+)} \right) + \left(\alpha_k^{(-)} \cosh \theta_k^{(-)} - \alpha_{-k}^{(-)\dagger} \sinh \theta_k^{(-)} \right) \quad (137)$$

$$\tilde{b}_k = \frac{1}{\sqrt{2}} \left(\alpha_k^{(+)} \cosh \theta_k^{(+)} - \alpha_{-k}^{(+)\dagger} \sinh \theta_k^{(+)} \right) - \left(\alpha_k^{(-)} \cosh \theta_k^{(-)} - \alpha_{-k}^{(-)\dagger} \sinh \theta_k^{(-)} \right) \quad (138)$$

となる。ここで、 $\theta^* = 0$ とすれば Holstein-Primakoff 変換は T^x 方向を擬スピンの向いていることを仮定している。その仮定が妥当かどうか x 方向の全スピンを計算する。

$$\begin{aligned} \sum_i T_i^x &= \sum_{i \in A} T_i^x + \sum_{j \in B} T_j^x = \sum_{i \in A} (S - a_i^\dagger a_i) + \sum_{j \in B} (S - b_j^\dagger b_j) \\ &= NS - \sum_k (a_k^\dagger a_k + \tilde{b}_k^\dagger \tilde{b}_k) \end{aligned} \quad (139)$$

ここでは絶対零度つまり基底状態の擬スピンの縮みを計算したいので、式 (139) の $|0\rangle$ での期待値を求める。式 (137) 及び式 (138) より

$$\begin{aligned} \langle 0 | a_k^\dagger a_k | 0 \rangle &= \langle 0 | \frac{1}{2} \left(\alpha_{-k}^{(+)} \alpha_{-k}^{(+)\dagger} \sinh^2 \theta_k^{(+)} + \alpha_{-k}^{(-)} \alpha_{-k}^{(-)\dagger} \sinh^2 \theta_k^{(-)} \right) | 0 \rangle \\ &= \frac{1}{2} \left(\sinh^2 \theta_k^{(+)} + \sinh^2 \theta_k^{(-)} \right) \end{aligned} \quad (140)$$

$$\begin{aligned} \langle 0 | \tilde{b}_k^\dagger \tilde{b}_k | 0 \rangle &= \langle 0 | \frac{1}{2} \left(\alpha_{-k}^{(+)} \alpha_{-k}^{(+)\dagger} \sinh^2 \theta_k^{(+)} + \alpha_{-k}^{(-)} \alpha_{-k}^{(-)\dagger} \sinh^2 \theta_k^{(-)} \right) | 0 \rangle \\ &= \frac{1}{2} \left(\sinh^2 \theta_k^{(+)} + \sinh^2 \theta_k^{(-)} \right) \end{aligned} \quad (141)$$

となるから、サイト当たりの擬スピンの縮みは

$$S - \frac{1}{N} \sum_i T_i^x = \frac{1}{N} \sum_k \left(\sinh^2 \theta_k^{(+)} + \sinh^2 \theta_k^{(-)} \right) \quad (142)$$

で与えられる。ところで式 (135) から

$$\sinh^2 \theta_k^\eta = \frac{1}{2\omega_k^\eta} \left(1 + \frac{\eta|\gamma_k|}{2} \right) - \frac{1}{2} \quad (143)$$

が得られるが、 $\theta^* = 0$ では $|\gamma_k| = |\cos k_y a/2|$ 及び $\omega_k^{(-)} = \sqrt{1 - |\gamma_k|} = \sqrt{2} |\sin k_y a/4|$ となることを用いると $k_y \rightarrow 0$ で $\sinh^2 \theta_k^{(-)} \rightarrow 1/k_y$ と振る舞うため、擬スピンの縮みを表す式 (142) は発散する。しかし、Hiesenberg 模型のようなスピン空間で等方的な模型では 2 次元において絶対零度でのみスピンの縮みが発散しないつまり長距離秩序が存在することが分かっている。それに対してここで扱っている模型では相互作用が異方的であることに起因して有効的な次元が低下してスピンの縮みが発散すると考えられる。これは分散関係 ω_k^η が k_y にしか依らないことから見て取れ

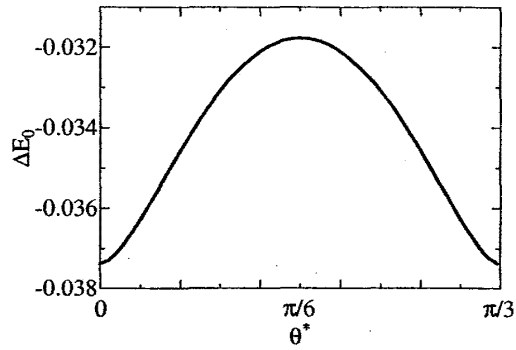


図 48 零点振動によるエネルギー低下 ΔE_0 の θ^* 依存性。

る。故に、ここで扱っている模型に対して HP boson の 2 次まで取った範囲では長距離秩序が存在しないということが分かった。そのため、より高次の効果を計算に取り入れて計算する必要がある。ちなみに e_g 軌道模型の場合は 4 次の項を Hartree-Fock 近似で取り入れることにより、スピン波の励起スペクトルにギャップが開き、有限温度で秩序化することがわかっている [16]。そのため、本研究で対象としている模型でも 4 次の項を計算したときに同様なことが起これば、スピンの縮みも発散せず正しい結果が与えられることが期待される。

5.2 Lanczos 法を用いた厳密対角化による解析

基底状態を擬スピンの一様に向いていると仮定して Holstein-Primakoff 変換を行い、ハミルトニアンを線形近似するとスピンの縮みが発散する。これはこの系の次元が e_g 軌道模型の次元よりも低いことが影響している。そのために本研究では、量子揺らぎの効果を厳密対角化を用いて取り入れることにする。ハミルトニアン

$$H = -J \sum_{i \in A, \eta} \tau_i^\eta \tau_{i+e_\eta}^\eta \quad (144)$$

に対して、古典系と同様に図 17 のようなクラスターをとり、周期境界条件を課した。また、計算機のメモリの都合上 2×2 , 2×3 , 3×3 , 3×4 までの大きさのクラスターで計算を行った。

まずエネルギーのサイズ依存性を図 49 に示す。エネルギーはサイト数の逆数にほぼ比例し、サイズ無限大での外挿値は $E/N = -0.2151$ となった。この値は $-3/8$ より大きく、式 (42) の議論と矛盾しない。ここで、基底状態は 3×3 のクラスターのときのみ 2 重縮退しそれ以外では縮退はなかった。また、第一励起状態とのギャップを調べたのが図 50 である。サイズの増加と共に基底状態からのギャップは減少していることがわかる。最小二乗直線は、サイズが無限大でギャップが負になることを示しているが、実際はサイズが無限大でギャップが 0 になると考えられる。つまり、無限系では基底状態は縮退していることが示唆される。次に古典系と同様に以下で定義されるような相関関数の基底状態での期待値を調べた。

$$S^{ll}(\mathbf{q}) = \frac{4}{N^2} \sum_{ij} T_i^l T_j^l e^{i\mathbf{q} \cdot (\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j)} \quad (145)$$

但し、 $l = x, y, z$ である。この相関関数は古典系と異なり、量子系ではその揺らぎの効果によって T^y 方向にも値を持つことから、 $T_i^y T_j^y$ の項も考慮した。基底状態に対してその相関関数 $S^{ll}(\mathbf{q})$ をとり得る波数 \mathbf{q} で計算したのが図 51~54 である。この図から基底状態の相関関数は、波数 $\mathbf{q} = 0$ の一様な状態が最も値が大きい。そのことから、 $S(\mathbf{q} = 0) \equiv \sum_l S^{ll}(\mathbf{q} = 0)$ のサイズ依存性を示したのが図 55 である。

3×3 のときは基底状態が縮退するので、それぞれの基底状態での相関関数の期待値の平均を用いた。この図からサイズの増加に伴って相関関数が減少することがわかる。このような相関関数の振る舞いは古典系と同様な結果である。このことは e_g 軌道模型と明確な違いを表している。つまり、 e_g 軌道模型では古典系及び量子系において式 (145) で表されるような通常の擬スピン相関関数が熱力学極限で有限に残るが [2, 16]、本研究で扱っている模型では古典系と量子系の両方で相関関数がサイズの増加に伴って 0 に近づいている。また古典系の解析では、低温での状態は熱揺らぎにより $\mathbf{q} = \sum_i \cos 3\theta_i$ が ± 1 となる状態が実現することがわかっている。しかし、量子系では秩序変数 \mathbf{q} に対応した値が常に 0 となることが以下のようにして示すことができる。

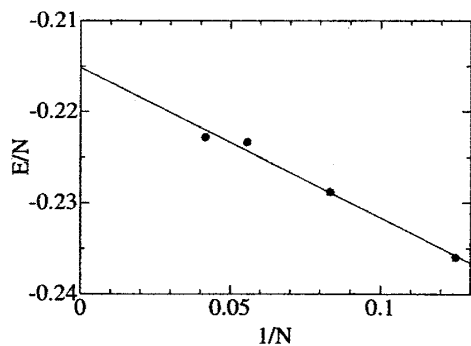


図 49 Lanczos 法で計算したエネルギーのサイズ依存性。横軸がサイト数の逆数，縦軸がサイトあたりのエネルギーを表す。直線は最小二乗法による近似直線。これによる $N \rightarrow \infty$ でのエネルギーの外挿値は $E/N = -0.2151$ である。

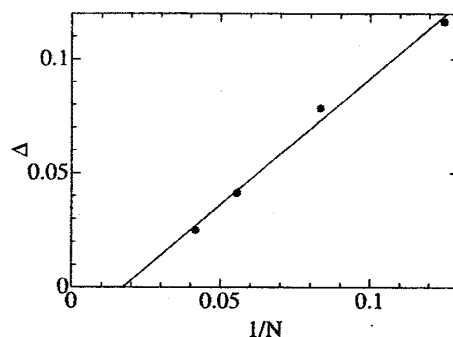


図 50 Lanczos 法で計算した基底エネルギーと第一励起エネルギーの差 Δ のサイズ依存性。横軸がサイト数の逆数，縦軸が Δ を表す。直線は最小二乗法による近似直線。

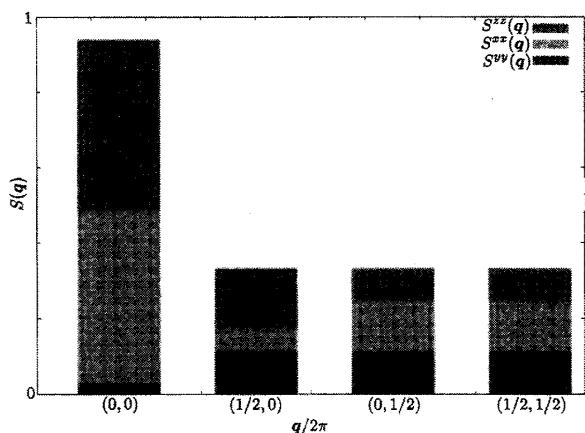


図 51 2×2 のクラスターにおける相関関数 $S(q)$ の q 依存性。

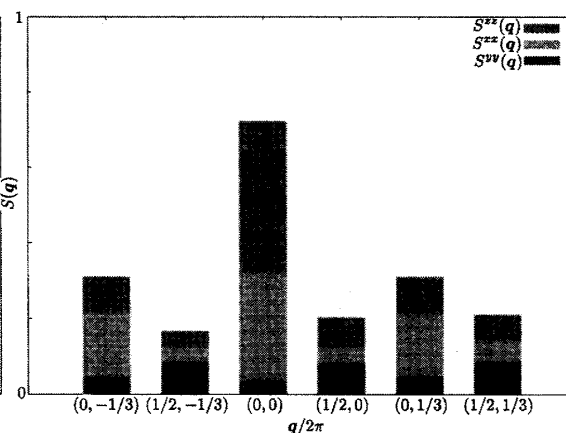


図 52 2×3 のクラスターにおける相関関数 $S(q)$ の q 依存性。

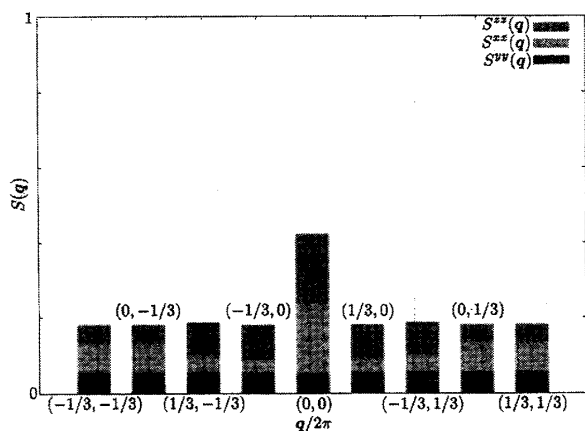


図 53 3×3 のクラスターにおける相関関数 $S(q)$ の q 依存性。

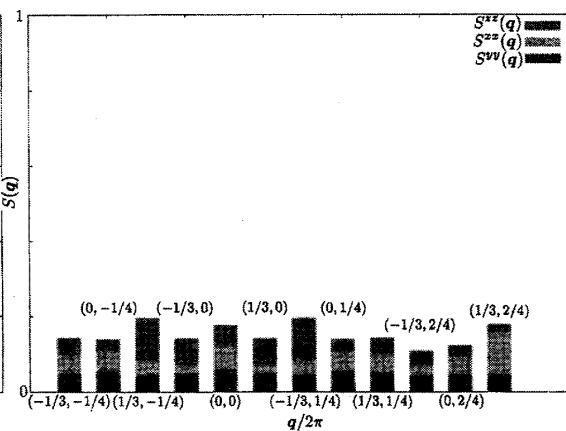


図 54 3×4 のクラスターにおける相関関数 $S(q)$ の q 依存性。

秩序変数を

$$q = \frac{32}{3N} \sum_i (\tau_i^{\alpha 3} + \tau_i^{\beta 3} + \tau_i^{\gamma 3}) \quad (146)$$

と定義すれば、古典系では式 (88) と書けるから、式 (146) に代入して、式 (113) と同様な結果

$$q = \frac{1}{N} \sum_i \cos 3\theta_i \quad (147)$$

を得る。量子系の場合は、式 (37) より、 $q = 0$ であるから、量子系では q は秩序変数の意味をなさないため、新たな秩序変数が必要である。これと同様なことが古典コンパス模型においても起こることが分かっているが、コンパス模型の場合は量子系でも 0 にならない秩序変数が提唱されている [24]。しかし、今扱っている模型ではそのような量子系でも意味のある秩序変数は見つからない。

e_g 軌道模型では前述の通り古典系での熱揺らぎと量子揺らぎが同じ秩序を与えることがわかっているため、今の模型でも同様な観点から考えることにする。古典系で実現している状態はすべての擬スピンの方向を向いており、あるサイトから伸びている 3 つのボンドのうち 1 つのボンドのエネルギーの利得が最大であるものである。そのような古典系に対応した状態を量子系では以下のようにして考える。まず、 η 方向に隣り合った 2 つのサイト i, j にある擬スピンを T^y 軸周りに ϕ_η 回転させる演算子 $U_{ij}(\phi_\eta)$ を導入する。ここで、 $\phi_\alpha = 0$, $\phi_\beta = \frac{2}{3}\pi$, $\phi_\gamma = \frac{4}{3}\pi$ である。このとき $U_{ij}(\phi_\eta)$ は

$$U_{ij}(\phi_\eta) = \exp[-i(T_i^y + T_j^y)\phi_\eta] \quad (148)$$

と書くことができる。ハミルトニアン $H = -J \sum_{i \in A, \eta} \tau_i^\eta \tau_{i+e_\eta}^\eta$ はボンド方向に対してイジング的であるから、あるボンドの方向 (ここでは α 方向) に対して対角的に取れる。 $\tau^\alpha = T^x$ であるから T^x を量子化軸にとれば、 $\tau_i^\alpha \tau_j^\alpha$ の最大固有値は $\frac{1}{4}$ でその固有ベクトルは i, j のサイトの擬スピンの両方とも $\text{up}(|\uparrow\uparrow\rangle_{ij})$ か両方とも $\text{down}(|\downarrow\downarrow\rangle_{ij})$ となる。これは古典系において α ボンドに対して利得が最大の状態は、 i, j サイトの両方とも T^x を向いている、つまり α ボンド方向を向いていることに相当する。また、式 (148) で定義される $U_{ij}(\phi_\eta)$ を用いると、 $\tau_i^\beta \tau_j^\beta = U_{ij}(\phi_\beta) \tau_i^\alpha \tau_j^\alpha U_{ij}^{-1}(\phi_\beta)$ となるから $\tau_i^\beta \tau_j^\beta$ の最大固有値 $\frac{1}{4}$ のときの固有状態は $U_{ij}(\phi_\beta) |\uparrow\uparrow\rangle_{ij}$ と $U_{ij}(\phi_\beta) |\downarrow\downarrow\rangle_{ij}$ ということになる。この状態に対応した古典系の状態は 2 つの擬スピンの β ボンドを向いている状態に相当する。 $\tau_i^\gamma \tau_j^\gamma$ についても同様なことが言える。このような古典的にあるボンドの利得が最大の状態とそれに対応する量子状態を示したのが図 56 である。この図に示している通り、古典系で $\cos 3\theta = 1$ に対応する状態というのが量子系では $|\uparrow\uparrow\rangle_{ij}$ に $U_{ij}(\phi_\eta)$ を作用させて作ることができ、同様に古典系で $\cos 3\theta = -1$ に対応する状態は $|\downarrow\downarrow\rangle_{ij}$ に $U_{ij}(\phi_\eta)$ を作用させて作ることができる。このような最近接で利得が最大のボンドを蜂の巣格子上で埋め尽くすことができる。そのような配置の中の 1 つを conf. と書くと、古典状態に対応する波動関数は、 $\cos 3\theta$ が $+1$ と -1 となるものに対応して

$$|\psi_{\text{conf.}}^+\rangle = \prod_{\langle ij \rangle \in \text{conf.}} U_{ij}(\phi_\eta) |\text{all up}\rangle, \quad |\psi_{\text{conf.}}^-\rangle = \prod_{\langle ij \rangle \in \text{conf.}} U_{ij}(\phi_\eta) |\text{all down}\rangle \quad (149)$$

と表せる。ここで、 $|\text{all up}\rangle = |\uparrow\uparrow \cdots\rangle$, $|\text{all down}\rangle = |\downarrow\downarrow \cdots\rangle$ であり $\prod_{\langle ij \rangle \in \text{conf.}}$ は conf. によって

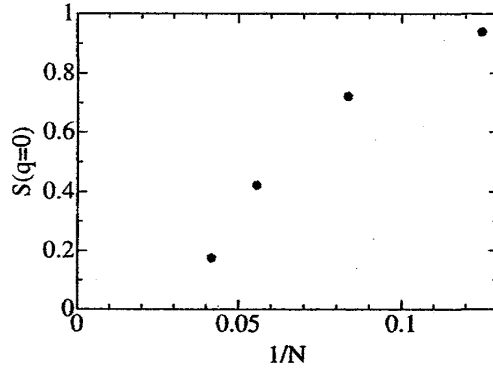


図 55 基底状態での $q = 0$ のときの相関関数の期待値のサイズ依存性。

指定される最近接ペア ij で積を取ることを意味する。古典系の計算から予想される状態は、様々な conf. の重ね合わせであるからその重みを $A(\text{conf.})$ として

$$|\psi^+\rangle = \mathcal{N} \sum_{\text{conf.}} A(\text{conf.}) \prod_{\langle ij \rangle_{\text{conf.}}} U_{ij}(\phi_\eta) |\text{all up}\rangle \quad (150)$$

$$|\psi^-\rangle = \mathcal{N} \sum_{\text{conf.}} A(\text{conf.}) \prod_{\langle ij \rangle_{\text{conf.}}} U_{ij}(\phi_\eta) |\text{all down}\rangle \quad (151)$$

である。ここで \mathcal{N} は規格化することを表す。このようにして考えた波動関数で $A(\text{conf.})$ を適切に選べば、Lanczos 法で対角化したときの基底ベクトルと近くなるかといえばそうではない。古典系における $\cos 3\theta = \pm 1$ という状態はハミルトニアンの特称性を破っている状態を表すから、Lanczos 法で計算できるような有限系の計算で求めた波動関数を $|\psi_{\text{conf.}}^+\rangle$ や $|\psi_{\text{conf.}}^-\rangle$ では直接表現できない。ここでハミルトニアンの特称性について考える。 T^y 軸の周りにすべての擬スピンを π 回転させる演算子

$$U = \exp \left[-i\pi \sum_i T_i^y \right] \quad (152)$$

を導入すれば、この演算子は擬スピンの反転を表すから $U\tau^\eta U^{-1} = -\tau^\eta$ となる。これより U とハミルトニアンは可換で $UHU^{-1} = H$ となる。このことから縮退のない固有値 E に対応する固有状態 ψ に対しては $H(U\psi) = E(U\psi)$ とならなければいけないから、 C を任意の定数として $C\psi = U\psi$ となる。ところで、式 (152) から $U^2 = 1$ であるから $C = \pm 1$ が得られる。このことから縮退のない固有状態に対して $U\psi = \pm\psi$ を満たさなければならない。また、Lanczos 法により基底状態はクラスターのサイズが 3×3 のとき以外では縮退がなく U の固有値は $+1$ であることがわかっている。 3×3 のクラスターでは基底状態は 2 重縮退し、それぞれの U の固有値は $+1$ と -1 である。このことから、Lanczos 法で得られた基底状態の固有ベクトルを式 (149) の様な古典的な状態でうまく記述するは式 (149) の状態を重ね合わせて U の固有状態にし、その固有値が $+1$ となるようにしなければならない。この条件を満たす波動関数は $\cos 3\theta$ が $+1$ の状態と -1 の状態を同じ重みで足し合わせた

$$|\psi_{\text{trial}}\rangle = \mathcal{N} \sum_{\text{conf.}} A(\text{conf.}) \left[\prod_{\langle ij \rangle_{\text{conf.}}} U_{ij}(\phi_\eta) \right] [|\text{all up}\rangle + |\text{all down}\rangle] \quad (153)$$

である。

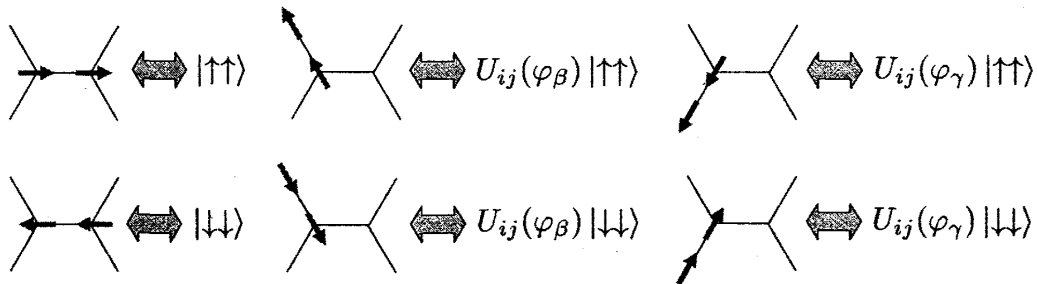


図 56 古典系の擬スピンの量子状態ベクトルとの対応関係。古典系において $\cos 3\theta = 1$ の状態が上の段にある $|\uparrow\uparrow\uparrow\rangle_{ij}$ から作られる状態で、下の段にあるのが $|\downarrow\downarrow\downarrow\rangle_{ij}$ から作られる古典系でいう $\cos 3\theta = -1$ の状態。

これまでの考察から、もし量子系でも古典系のように $\cos 3\theta = \pm 1$ のような状態が実現するのであればこの波動関数は Lanczos 法で計算した基底状態の固有ベクトルをうまく表現できるはずである。それを確かめるために、古典的な状態から作った波動関数 $|\psi_{\text{trial}}\rangle$ と Lanczos 法で計算した基底状態の固有ベクトル ϕ_0 の内積を計算する。その結果が図 57 である。この図は、古典的な状態を重みを等しくして重ね合わせた波動関数と基底状態との内積と、その重みを変化させて内積を最大となるようにした場合を比較している。この図から、古典系の秩序状態から予想させる $\cos 3\theta = \pm 1$ の状態の重ね合わせが、サイズが小さい系では厳密対角化による固有ベクトルとほぼよい一致を示すことがわかるが、サイズをあげていくと、古典状態の重み $A(\text{conf.})$ を変えても、厳密対角化による固有ベクトルに含まれる古典系の秩序状態から予想させる $\cos 3\theta = \pm 1$ の状態の重ね合わせの状態の成分が減少していくことがわかる。

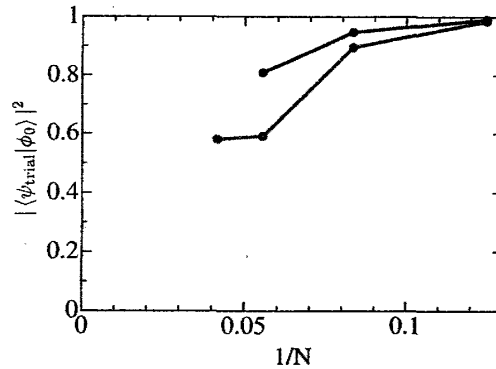


図 57 Lanczos 法で計算した基底状態の固有ベクトル ϕ_0 と古典的な状態からつくった波動関数 $|\psi_{\text{trial}}\rangle$ の内積の 2 乗のサイズ依存性。赤は $A(\text{conf.}) \equiv 1$ とした場合で、青は $A(\text{conf.})$ を変化させて内積を最大となるようにした場合。

6 結論

本研究の目的は、蜂の巣格子上的軌道模型の性質を明らかにすることである。軌道模型は、実空間すなわち格子の形や次元性に強く依存する。その効果を明らかにするために、他の軌道模型、特に e_g 軌道模型と比較することで軌道模型特有の特徴を明らかにすることを目的とする。また、この模型は層状酸化物 RFe_2O_4 における電荷・スピン秩序相における軌道状態を記述する軌道模型として提案されている。これを踏まえて本研究では、軌道の擬スピンを古典スピンとして扱った場合と大きさ $1/2$ の量子スピンとして扱った場合で解析を行い、軌道特有の性質や他の軌道模型との違いを明らかにした。また、この結果から RFe_2O_4 の低温でのスピン構造を理論的に予想した。その結果を以下にまとめる。

6.1 まとめ

6.1.1 古典模型の解析

- 基底状態には蜂の巣格子という格子の形状を反映した巨視的な縮退が存在することを見出した。
- 有限温度において、比熱の温度変化に異常が見られるにもかかわらず、通常の長距離秩序が存在しないことを明らかにした。
- ある温度以下では基底状態に存在する縮退の一部が解け、変数 q で記述できる状態が実現することを明らかにした。

まず、軌道自由度を表す擬スピンを古典的に扱った場合、この軌道模型の基底状態となる条件を見出した。この条件から、基底状態には可算無限個の縮退と、そのそれぞれから擬スピンの回転で得られる連続的な縮退が存在することが明らかとなった。この基底状態の縮退は e_g 軌道模型の古典的な基底状態に存在する縮退に比べると極めて多い。まずは自明な基底状態である擬スピが一

様な方向を向いた状態に対して熱揺らぎの影響をスピン波近似を用いて解析した。その結果、自由エネルギーが揺らぎを加える前の擬スピンの向いている方向に対する依存性を示し、すべての擬スピンの方向がボンド方向を向いているときに自由エネルギーが最小となるという結果を得た。また、この結果は基底状態近傍の状態密度の違いが原因であり、有限温度におけるエントロピーの差となって安定性に寄与することが明らかとなった。この基底状態近傍の状態密度の違いは相互作用がボンド方向に依存することの結果であり、軌道模型特有の性質であると考えることができる。

スピン波近似の解析により擬スピンの方向がボンド方向に向く原因は明らかとなったが、基底状態の解析から擬スピンの方向が一様な方向を向いているという状態は数多くの基底状態の中の1つに過ぎない。そのために本研究では、熱揺らぎの効果を統計誤差を除き厳密に取り扱えるマルチカノニカルモンテカルロ法を用いて数値計算を行った。その結果、比熱には秩序への相転移を表すピークが存在するが通常の波数 q で表すことができる長距離秩序が実現しないことが明らかとなった。このことは e_g 軌道模型との大きな違いであり、 e_g 軌道模型には通常の長距離秩序 (Neel 秩序) が生じるが、本研究で扱っている模型にはそのような長距離秩序は存在しない。また、スピン波近似で安定化するという結果を得た擬スピンの方向がボンド方向に向く状態を記述する秩序変数 q を導入した。この変数は擬スピンの方向がボンド方向を向いていればそこに通常の長距離秩序が存在しなくとも最大値の1をとる変数である。この秩序変数が比熱のピークのときの温度 T_c 以下で有意な値をとるという結果を得た。これにより、熱揺らぎによって、スピン波近似同様、基底状態に存在する擬スピンの連続的な回転の縮退が解けることが明らかになった。それでも擬スピンの方向がボンド方向を向いた基底状態は可算無限個存在する。しかし、熱揺らぎによって、擬スピンの方向がボンド方向を向いた状態の中でも特定の状態が安定化する可能性は残されているが、それが起こるかどうかは本研究では判断できない。それでもこの秩序変数で表させる状態は大変特異な構造を持つ。その縮退度は炭素原子からなる蜂の巣格子に対して二重結合をどこに配置するかの状態数と等価で、本研究で扱っている軌道模型の低温での状態はその二重結合に対応するボンドがつなぐ2つの軌道が図のように二量化する構造となることが明らかとなった。

6.1.2 量子模型の解析

- 基底状態には通常の長距離秩序が存在する兆候がないことを明らかにした。
- 基底状態は古典模型において安定化される状態の重ね合わせでよく表現できることを見出した。

古典模型では、ある秩序変数 q に対応する状態が比熱の温度である T_c 以下で実現し、その機構が熱揺らぎによる order by fluctuation であることが明らかとなった。

この結果を踏まえて、量子模型における解析は量子揺らぎに対する効果を明らかにするために行った。まずは、古典模型同様擬スピンの方向が一様な方向 θ^* を向いている状態を仮定し、スピン波近似を用いて零点振動によるエネルギー低下の θ^* 依存性を調べた。その結果、古典模型と同様に、擬スピンの方向がボンド方向に向くときに零点振動によるエネルギー低下が最も大きくなって安定化する

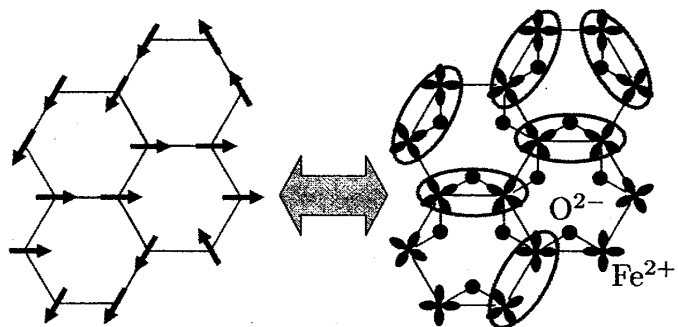


図 58 左図が本研究で得られた低温で安定化する軌道擬スピン状態の1つの例。右図は左図に対応する RFe_2O_4 における軌道状態。酸素を向く軌道同士の軌道が二量化することがわかる。

ということが明らかとなった。しかし、そのときの擬スピンの長さを計算すると負に発散し、はじめに設けた擬スピンの一様方向を向く仮定とは矛盾する。量子模型におけるスピン波近似がこのように不十分であることから、Lanczos 法を用いてハミルトニアンを厳密対角化することで基底状態の構造の解析を行った。その結果、基底状態にはサイズを大きくすると相関関数が減少し、無限系では通常の長距離秩序が実現しない可能性を示唆する結果が得られた。この結果は古典模型と同様な傾向である。本研究でも古典模型で実現する状態を表す秩序変数 q を量子系においても調べる必要があるが、量子系では秩序変数 q が 0 となってしまうその意味をなさない。そのため、古典系において熱揺らぎで安定化される状態の重ね合わせの波動関数と、Lanczos 法で得られた波動関数の内積を調べることで、量子系における量子揺らぎの効果と古典系における熱揺らぎの効果と比較した。これにより、サイズが小さいときは、古典系における熱揺らぎで安定化される状態を重ね合わせた状態で、量子系の基底状態がほぼ記述できることが明らかとなった。系のサイズを大きくするとその内積は小さくなるという結果を得ており、サイズが大きいときの基底状態の構造については今後の課題である。

6.2 今後の課題

ここでは、本研究で扱った蜂の巣格子上で定義させる軌道模型を研究するにあたっての今後の課題を述べる。

古典模型では前述の通り、基底状態に存在する擬スピンの連続的な縮退が熱揺らぎによって解けて秩序変数 $q = \pm 1$ で表させる状態が安定化することがわかった。また、秩序変数 $q = \pm 1$ で表される状態は、そのエントロピーがサイト数 N に比例するという巨視的な数存在する。しかし、これまでの研究では熱揺らぎが $q = \pm 1$ で表されるどの状態を安定化させるかはわかっていない。すなわち、熱揺らぎが $q = \pm 1$ で表されるすべての状態を等しく安定化させるのか、その状態の中の一部のみを安定化させるのかは明らかではない。相関関数の計算から長距離秩序が存在しないという結果が得られているため、熱揺らぎで安定化する状態は巨視的な数存在すると考えられるが、その状態数が $q = \pm 1$ である状態数と一致するかはここまでの解析ではわからない。少なくとも言えるのは、後者は前者の最大値を与えているということだけである。

第 2 の課題は量子模型におけるスピン波近似の解析で、スピン波間の相互作用を取り入れることである。 e_g 軌道模型では、Holstein-Primakoff 変換をしたときに出てくるスピン波間の相互作用を Hartree-Fock 近似で取り入れることで、スピン波の分散関係にギャップが生じ、有限温度で秩序するということがわかっている。これを踏まえて本研究でも、対象としている蜂の巣格子上的軌道模型に対してスピン波間の相互作用を Hartree-Fock 近似で取り入れることでスピン波の分散関係にギャップができれば、スピンの縮みの発散を取り除くことができ、はじめの仮定と矛盾しない議論が可能である。

第 3 に量子模型でサイズが大きいときの基底状態の構造を明らかにすることである。サイズが小さいときは前述の通り、量子系での基底状態は古典系で安定化される状態の線形結合でよく記述できることがわかっている。しかしながら、サイズを大きくすると、基底状態の波動関数は古典系で安定化される状態の線形結合で表すには不十分であることがわかった。つまり、サイズが大きい系での軌道状態の物理的描像は明らかになっていない。サイズが大きいときの物理的な描像が得られれば、量子揺らぎによる効果を明らかにすることができ、量子揺らぎと熱揺らぎによる order by fluctuation の効果を比較できると期待される。

謝辞

本研究を行うに当たり多くの方々のご支援を賜りましたことを感謝いたします。指導教官の石原純夫先生(東北大学理学研究科准教授)には、研究を遂行するに当たり丁寧な御指導を賜りました。研究を行う上では多忙の中、有益な議論をしていただき、また本論文の作成にあたっても多大な御助言をいただきました。深く感謝いたします。博士課程後期でも御指導よろしく願います。

有馬孝尚先生(東北大学多元物質科学研究所教授)には、審査の過程で有益な御指摘をいただいたことを感謝いたします。

松枝宏明博士(仙台電波工業高等専門学校助教)には、セミナーをはじめ様々な場面で議論をしていただき、大変感謝しております。

松本宗久博士(University of California, Davis)には、計算手法や計算結果に対してお忙しいところ議論や助言をしていただきましたこと感謝に絶えません。

田中孝佳さん(博士課程後期3年)には、軌道系に関する理論研究の先輩として幾度となく丁寧に議論をしていただき感謝致します。

中惇さん(博士課程後期1年)には、 RFe_2O_4 に対する有益な議論を頻繁にさせていただきました。深く感謝いたします。

また、物性理論研究室石原グループの吉本一紀さん(博士課程前期2年)、金森悠さん(博士課程前期2年)、鈴木亮さん(博士課程前期1年)には日常的なことから研究に関することまで、多岐に渡り大変お世話になりました。

最後に精神的にも経済的にも支えになってくれた両親に深く感謝します。

参考文献

- [1] K. I. Kugel and D. I. Khomskii, Sov. Phys. Usp. **25**, 231 (1982)
- [2] Z. Nussinov, M. Biskup, L. Chayes and J. van den Brink, Europhys. Lett. **67**, 990 (2004)
- [3] S. Ishihara, M. Yamanaka and N. Nagaosa, Phys. Rev. B **56**, 686 (1997)
- [4] Sang-Wook Cheong, Maxim Mostovoy, Nat. Mater. **6**, 13 (2007)
- [5] T. Kimura, T. Goto, H. Shintani, K. Ishizaka, T. Arima, Y. Tokura Nature **426**, 55 (2003)
- [6] H. Katsura, N. Nagaosa, A. V. Balatsky, Phys. Rev. Lett. **95** 057205 (2005)
- [7] N. Ikeda, H. Ohsumi, K. Ohwada, K. Ishii, T. Inami, K. Kakurai, Y. Murakami, K. Yoshii, S. Mori, Y. Horibe, H. Kito, Nature **346**, 1136 (2005)
- [8] 長野あや：修士論文 東北大学大学院 (2006)
- [9] 中惇：修士論文 東北大学大学院 (2007)
- [10] A. Nagano and S. Ishihara, J. Phys. Condens. Matter **19**, 145263 (2007)
- [11] A. Nagano, M. Naka, J. Nasu and S. Ishihara, Phys. Rev. Lett. **99**, 217202 (2007)
- [12] M. Naka, A. Nagano and S. Ishihara, Phys. Rev. B **77**, 224441 (2008)
- [13] J. Nasu, M. Naka, A. Nagano and S. Ishihara, Phys. Rev. B, to be published
- [14] B. A. Berg, J. Stat. Phys. **82**, 323 (1996)
- [15] J. Viana Lopes, Miguel D. Costa, J. M. B. Lopes dos Santos and R. Toral, Phys. Rev. E **74**, 046702 (2006)
- [16] K. Kubo, J. Phys. Soc. Jpn. **71**, 1308 (2002)
- [17] 夏目雄平, 小川健吾, 鈴木彦敏, 「計算物理 III」 朝倉書店 (2003)

- [18] William H. Press, Saul A. Teukolsky, William T. Vetterling and Brian P. Flannery “Numerical Recipes in C Second Edition”
- [19] L. W. Lee and A. P. Young, Phys. Rev. Lett. **90**, 227203 (2003)
- [20] T. Tanaka, M. Matsumoto and S. Ishihara, Phys. Rev. Lett. **95**, 267204 (2005)
- [21] H. W. J. Blöte and H. J. Hilhorst, J. Phys. A: Math. Gen. **15**, L631 (1982)
- [22] H. W. J. Blöte and B. Nienhuis, Phys. Rev. Lett. **72**, 1372 (1994)
- [23] G. H. Wannier, Phys. Rev. **79**, 357 (1950)
- [24] A. Mishra, M. Ma, F-C. Zhang, S. Guertler, L-H. Tang, and S. Wan, Phys. Rev. Lett. **93**, 207201 (2004)
- [25] N. Kimizuka et. al. Handbook on the Physics and Chemistry Rere Earths, 13 (1990)
- [26] 上村洸, 菅野暁, 田辺行人, 「配位場理論とその応用」 裳華房 (1969)
- [27] 芳田奎, 「磁性」 岩波書店 (1991)